

JP1998111569A

3

1998-4-28

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平10-111569

(43)【公開日】

平成10年(1998)4月28日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成10年(1998)4月28日

**Technical**

(54)【発明の名称】

感放射線性樹脂組成物

(51)【国際特許分類第6版】

G03F 7/039 501

7/004 503

H01L 21/027

【FI】

G03F 7/039 501

7/004 503

H01L 21/30 502 R

【請求項の数】

1

【出願形態】

FD

【全頁数】

33

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-352621

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 111569

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) April 28 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1998 (1998) April 28 days

(54) [Title of Invention]

**RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

G03F 7/039 501

7/004503

H01L 21/027

[FI]

G03F 7/039 501

7/004503

H01L 21/30 502 R

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

FD

[Number of Pages in Document]

33

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8 - 352621

**JP1998111569A**

**1998-4-28**

(22)【出願日】

平成8年(1996)12月16日

**Foreign Priority**

(31)【優先権主張番号】

特願平8-46930

(32)【優先日】

平8(1996)2月9日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

(31)【優先権主張番号】

特願平8-227344

(32)【優先日】

平8(1996)8月12日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000004178

【氏名又は名称】

ジェイエスアール株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区築地2丁目11番24号

**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

諏訪 充史

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

梶田 徹

【住所又は居所】

(22) [Application Date]

1996 (1996) December 16 days

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 8 - 46930

(32) [Priority Date]

1996 (1996) February 9 days

(33) [Priority Country]

Japan (JP )

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 8 - 227344

(32) [Priority Date]

1996 (1996) August 12 days

(33) [Priority Country]

Japan (JP )

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000004178

[Name]

**JSR CORPORATION (DB 69-056-7144 )**

[Address]

Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24

(72) [Inventor]

[Name]

Suwa Mitsushi

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR  
Corporation (DB 69-056-7144 )

(72) [Inventor]

[Name]

Kajita Tetsu

[Address]

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

岩永 伸一郎

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

大田 利幸

【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

#### Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

福沢 俊明

#### Abstract

(57)【要約】

【課題】

化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、しかも基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを与える感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

感放射線性樹脂組成物は、(A)主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と、(B)感放射線性酸発生剤とを含有する。

#### Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と、(B)放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

(72) [Inventor]

[Name]

Iwanaga Shinichiro

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

(72) [Inventor]

[Name]

Ota Toshiyuki

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chuo-ku Tsukiji 2-11-24 JSR Corporation (DB 69-056-7144 )

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Fukuzawa Toshiaki

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

As chemically amplifying resist, radiation-sensitive resin composition which gives resist pattern where transparency and the dry etching resistance for especially radiation are superior, furthermore are superioren in substrate adhesiveness, sensitivity, resolution, developing behavior etc is offered.

[Means to Solve the Problems]

radiation-sensitive resin composition, contains resin and (B ) radiation-sensitive acid generator which possess alicyclic skeleton in (A ) main chain.

[Claim(s)]

[Claim 1]

radiation-sensitive acid generator which generates acid due to lighting of resin and (B ) radiation which possess alicyclic skeleton in (A ) main chain is contained radiation-sensitive resin composition. which densely is made feature

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは KrF エキシマレーザーあるいは ArF エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を用いる微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではサブハーフミクロンオーダー(0.4  $\mu$  m 以下)の微細加工を可能にするリソグラフィ技術の開発が進められており、近い将来には、サブクォーターミクロン(0.25  $\mu$  m 以下)レベルでの微細加工技術が必要になるとされている。

従来のリソグラフィプロセスにおいては、一般に放射線として i 線等の近紫外線が用いられているが、近紫外線ではサブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、サブクォーターミクロンレベルの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。

このような短波長の放射線としては、例えば水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X 線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特に KrF エキシマレーザーあるいは ArF エキシマレーザーが注目されている。

このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する成分(以下、「酸発生剤」という。)とによる化学増幅効果を利用した組成物(以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。)が数多く提案されている。

このような化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平 2-27660 号公報には、カルボン酸の t-ブチルエステル基またはフェノールの t-ブチルカーボナート基を有する重合体と酸

## [Description of the Invention]

[0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention relates to radiation-sensitive resin composition, furthermore details regard radiation-sensitive resin composition which can be used for ideal as useful chemically amplifying resist in microfabrication which uses various radiation like KrF excimer laser or ArF excimer laser or other deep ultraviolet light, synchrotron radiation or other X-ray, electron beam or other charged particle beam.

[0002]

## [Prior Art]

In order to obtain a higher degree of integration regarding field of microfabrication which is represented in production of integrated circuit element, recently development of lithography technology which makes microfabrication of sub half micron order (0.4  $\mu$  m or less) possible is advanced, is assumed in close future that microfabrication technology with subquarter micron (0.25  $\mu$  m or less) level becomes necessary.

Regarding conventional lithography process, generally i-line or other near ultraviolet light is used as radiation, but it is said that with near ultraviolet light microfabrication of subquarter micron level quite is difficult.

Then, in order to make microfabrication of subquarter micron level possible, utilization of radiation where wavelength is shorter is examined.

TRANSLATION STALLED short wavelength radiation for example mercury lamp bright line excimer laser deep ultraviolet light, X-ray, electron beam KrF excimer laser ArF excimer laser

component which generates acid component which possesses the acid-lability functional group as radiation-sensitive resin composition which is suited for lighting with this kind of excimer laser, and due to lighting of radiation (Below, "acid generator" with you say.) with composition (Below, "chemically amplifying type radiation-sensitive composition" with you say.) which utilizes chemical amplification effect is many proposed.

As this kind of chemically amplifying type radiation-sensitive composition, composition which contains polymer and the acid generator which possess t-butyl ester group of carboxylic acid or t-butyl carbonate group of phenol is proposed to for

発生剤とを含有する組成物が提案されている。

この組成物は、放射線の照射により発生した酸の作用により、重合体中に存在する t-ブチルエステル基あるいは t-ブチルカーボネート基が開裂して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の照射領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂では、放射線として遠紫外線を使用する場合、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、照射された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため照射量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。

その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。

しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。

一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線の透過率を高めることにより改善することができる。

例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される(メタ)アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線の透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。

しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難である。

【0003】

example Japan Examined Patent Publication Hei 2- 27660 disclosure .

This composition t-butyl ester group or t-butyl carbonate group which exists in polymer with the action of acid which occurs due to lighting of radiation, doing cision, reaches point where it possesses acidic group where said polymer consists of carboxyl group or phenolic hydroxy group, as a result, it is something which utilizes phenomena where irradiated region of resist coating becomes ease of solubility in alkali development liquid.

By way, many of conventional chemically amplifying type radiation-sensitive composition are something which designates phenolic resin as base, but with this kind of resin, when deep ultraviolet light is used as radiation, originating in aromatic ring in resin, because deep ultraviolet light is absorbed, to bottom layer of resist coating it cannot arrive deep ultraviolet light which was irradiated in fully, there is a deficiency that, Because of that irradiation dose among top layer of resist coating is many, with bottom layer decreases, resist pattern after developing extent where the upper part goes to bottom thinly becomes thick platform shape, there was a or other problem where sufficient resolution is not acquired.

When resist pattern on that and after developing becomes platform shape, the occasion where following step. namely etching and strike etc of ion are done, not be able to achieve desired dimensional accuracy, it had become problem.

Furthermore, unless shape of resist pattern upper part is rectangular, loss rate of resist becomes quick with dry etching, there was also a problem where control of etching condition becomes difficult.

On one hand, you can improve shape of resist pattern, by raising the transmittance of radiation of resist coating.

With resin where as for (meth ) acrylate resin which is represented in the for example polymethylmethacrylate, transparency is high vis-a-vis deep ultraviolet light, is very desirable from viewpoint of transmittance of radiation, chemically amplifying type radiation-sensitive resin composition which uses methacrylate resin is proposed to for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 226461 disclosure .

But, this composition, although in point of microfabrication ability talent it is superior, because it does not have aromatic ring, is a deficiency that dry etching resistance is low, in this case does etching of high precision, it is difficult densely.

【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、活性放射線、例えば KrF エキシマレーザあるいは ArF エキシマレーザに代表される遠紫外線、に感応する化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、かつ基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを与える感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、(A)主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と、(B)放射線の照射により酸を発生する感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、からなる。

【0005】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 樹脂(A)

本発明で用いられる(A)主鎖に脂環式骨格を有する樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)における脂環式骨格は、シクロアルカン類に由来する骨格のように単環でも、ビシクロ[ 2.2.1] ヘプタン、テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン等に由来する骨格のように多環でもよく、また、これらの脂環式骨格は、樹脂(A)中に 1 種以上存在することができる。

前記脂環式骨格は、酸により開裂する基(以下、「酸開裂性基」という。)を適宜の位置に 1 種以上有することができ、また酸開裂性基以外の 1 種以上の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基等を適宜の位置に有することもできる。

本発明においては、樹脂(A)がその主鎖に脂環式骨格を有することにより、レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、しかも基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

本発明における樹脂(A)としては、それ自体アルカリ不溶性ないしアルカリ難溶性であり、酸の作用により開裂する少なくとも 1 種の酸開裂性基

## [Problems to be Solved by the Invention]

It is to offer radiation-sensitive resin composition which gives resist pattern where as for problem of this invention, transparency and dry etching resistance for especially radiation as the chemically amplifying resist which responds to deep ultraviolet light, which is represented in active radiation, for example KrF excimer laser or ArF excimer laser, are superior, at same time are superior even in the substrate adhesiveness, sensitivity, resolution, developing behavior etc.

【0004】

## [Means to Solve the Problems]

this invention contains radiation-sensitive acid generator which generates acid due to the lighting of resin and (B) radiation which possess alicyclic skeleton in the (A) main chain consists of radiation-sensitive resin composition, which densely is made feature.

【0005】

Below, this invention is explained in detail.

## resin (A)

alicyclic skeleton in resin (Below, "resin (A)" with you say.) which possesses alicyclic skeleton in (A) main chain which is used with this invention like skeleton which derives in cycloalkane with monocycle and like skeleton which derives in bicyclo [ 2.2 . 1] heptane, tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodecane etc is good with polycycle, in addition, one kind or more can exist these alicyclic skeleton, in resin (A).

Basic (Below, "acid rupture property basis" with you say.) which cision is done one kind or more it possesses the aforementioned alicyclic skeleton, in appropriate position with acid it is possible densely, it is possible also in addition to possess halogenated hydrocarbon group etc of univalent of hydrocarbon group, carbon number 1~10 of univalent of substituent, for example halogen atom, carbon number 1~10 of one kind or more other than acid rupture property basis in appropriate position.

Regarding to this invention, it can acquire radiation-sensitive resin composition where transparency and dry etching resistance for especially radiation due to fact that resin (A) has alicyclic skeleton in main chain, as resist, are superior, furthermore are superior even in substrate adhesiveness, sensitivity, resolution, developing behavior etc.

resin in this invention (A) as, with that itself alkali insolubility or alkali poorly soluble, it possesses acid rupture property basis of at least 1 kind which cision is done

を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂が好ましい。

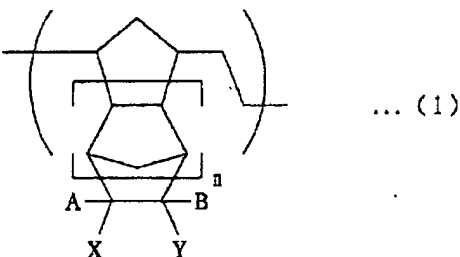
ここでいう「アルカリ不溶性ないしアルカリ難溶性」とは、本発明の感光線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜の現像に使用されるアルカリ水溶液からなる現像液に対して不溶ないし難溶である性質を意味する。

なお、樹脂(A)のアルカリ溶解性は、例えばカルボキシル基等の酸性官能基の含有率により調節することができる。

樹脂(A)における好ましい脂環式骨格は、下記一般式(1)または一般式(2)で表される骨格であり、特に下記一般式(1)で表される骨格が好ましい。

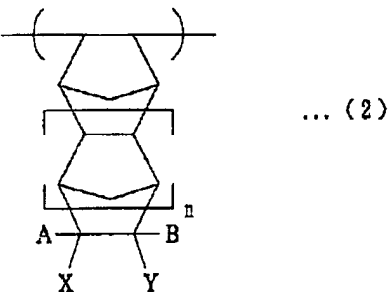
【0006】

【化 1】



【0007】

【化 2】



【0008】

〔一般式(1)および一般式(2)において、n は 0 または 1 であり、A および B はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基または炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基を示し、X および Y はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基または酸開裂性基を示し、

with action of acid, resin which becomes alkali solubility depending upon action of acid is desirable.

You say here, "alkali insolubility or alkali poorly soluble " with, insoluble it does to be vis-a-vis developer which consists of aqueous alkali solution which is used for development of the resist coating which was formed from radiation-sensitive resin composition of this invention property which is a poorly soluble it means.

Furthermore, you can adjust alkali solubility of resin (A), with content of for example carboxyl group or other acidic functional group.

As for desirable alicyclic skeleton in resin (A), with skeleton which is displayed with below-mentioned General Formula (1) or General Formula (2), skeleton which is displayed with especially below-mentioned General Formula (1) is desirable.

[0006]

[Chemical Formula 1]

[0007]

[Chemical Formula 2]

[0008]

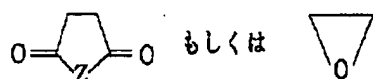
{General Formula (1) and in General Formula (2), as for n with 0 or 1, as for A and B hydrocarbon group of univalent of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~10 or halogenated hydrocarbon group of the univalent of carbon number 1~10 is shown in respective independence, X and Y shows halogenated hydrocarbon group or acid rupture property basis of univalent of hydrocarbon group, carbon number 1~10 of univalent of hydrogen atom, halogen atom,

かつ X および Y のうち少なくとも一つは酸開裂性基である。]

一般式(1)および一般式(2)における X および Y の酸開裂性基としては、基  $-(CH_2)_i COOR^1$ 、 $-(CH_2)_i OCOR^2$  もしくは  $-(CH_2)_i CN$  (但し、 $R^1$  は炭素数 1~10 の炭化水素基、炭素数 1~10 のハロゲン化炭化水素基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、カルボブトキシメチル基、カルボブトキシエチル基、カルボブトキシプロピル基もしくはトリアルキルシリル基(但し、アルキル基の炭素数は 1~4 である。)を示し、 $R^2$  は炭素数 1~10 の炭化水素基または炭素数 1~10 のハロゲン化炭化水素基を示し、 $i$  は 0~4 の整数である。)、または X および Y が脂環式骨格中の炭素原子と結合して形成した、式

【0009】

【化 7】



【0010】

{但し、Z は -O- または  $-N(R^3)-$  (但し、 $R^3$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~8 のアルキル基もしくは炭素数 1~4 の  $-SO_2R^4$  (但し、 $R^4$  は炭素数 1~4 のアルキル基もしくは炭素数 1~4 のハロゲン化アルキル基である。))を示す。} で表される含酸素複素環構造あるいは含窒素複素環構造が好ましい。

一般式(1)および一般式(2)における X および Y の好ましい酸開裂性基において、基  $-(CH_2)_i COOR^1$  としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基;

フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-naphthylオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基;ベンジルオキシカル

carbon number 1~10 in respective independence, at same time the inside at least one of X and Y is acid rupture property basis. }

General Formula (1) and basis  $-(CH_2)_i COOR^1$ ,  $-(CH_2)_i OCOR^2$  or  $-(CH_2)_i CN$  {However,  $R^1$  to show halogenated hydrocarbon group, tetrahydrofuranlyl group, tetrahydropyranyl group, carbo butoxy methyl group, carbo butoxy ethyl group, carbo butoxy propyl group or thoria ルキ jp9 jp11 silyl group (However, carbon number of alkyl group is 1 - 4. ) of the hydrocarbon group, carbon number 1~10 of carbon number 1~10,  $R^2$  shows hydrocarbon group of carbon number 1~10 or the halogenated hydrocarbon group of carbon number 1~10,  $i$  is integer 0 - 4. }, or the X and Y connecting with carbon atom in alicyclic skeleton as acid rupture property basis of the X and Y in General Formula (2), it formed, system

【0009】

【Chemical Formula 7】

【0010】

oxygen containing heterocycle structure or nitrogen-containing heterocycle structure which is displayed with {However, Z -O- or -N ( $R^3$ ) - shows (However, as for  $R^3$  alkyl group or carbon number 1~4 of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~8 - $SO_2R^4$  (However,  $R^4$  is alkyl group of carbon number 1~4 or halogenated alkyl group of the carbon number 1~4. )), } is desirable.

General Formula (1) and in acid rupture property basis where X and Y in General Formula (2) is desirable, basis  $-(CH_2)_i COOR^1$ , for example methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, n-propoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, n-butoxy carbonyl group, 2-methyl propoxy carbonyl group, 1-methyl propoxy carbonyl group, t-butoxycarbonyl group, n-pentyloxy carbonyl group, n-hexyloxy carbonyl group, n-heptyl oxycarbonyl group, n-octyloxy carbonyl group and n-decyl oxycarbonyl group, cyclopentyl oxycarbonyl group, cyclohexyloxy carbonyl group, 4-t-butyl cyclohexyloxy carbonyl group, cycloheptyl oxycarbonyl group, cyclooctyl oxycarbonyl group or other (cyclo) alkoxy carbonyl group;

phenoxy carbonyl group, 4-t-butyl phenoxy carbonyl group, 1-naphthyl oxy carbonyl group or other aryloxy carbonyl group; benzyloxycarbonyl group, 4-t-butyl



ルボニル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラールキルオキシカルボニル基;メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルメチル基;フェノキシカルボニルメチル基、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基;ベンジルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基等のアラールキルオキシカルボニルメチル基;2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、2-イソプロポキシカルボニルエチル基、2-*n*-ブトキシカルボニルエチル基、2-(2-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-*t*-ブトキシカルボニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-(4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルエチル基;2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(1-ナフチルカルボニル)エチル基等の 2-アリーロキシカルボニルエチル基;2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基等の 2-アラールキルオキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

これらの基のうち、基  $-\text{COOR}^1$  に相当するものが好ましく、さらに好ましくは(シクロ)アルコキシカルボニル基であり、特に好ましくはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基である。

#### [0011]

また、基  $(\text{CH}_2)_i \text{OCOR}^2$  としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、カプロイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ノナノイルオキシ基、デカノイルオキシ基、ウンデカノイルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ基等の(シクロ)アシロキシ基;ベンゾイルオキシ基、4-*t*-ブチルベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基;ベンジルカルボニルオキシ基、4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシ基等のアラールキ

benzyloxycarbonyl group or other aralkyloxy carbonyl group; methoxycarbonyl methyl group, ethoxy carbonyl methyl group, *n*-propoxy carbonyl methyl group, isopropoxy carbonyl methyl group, *n*-butoxy carbonyl methyl group, 2-methyl propoxy carbonyl methyl group, 1-methyl propoxy carbonyl methyl group, *t*-butoxycarbonyl methyl group, cyclohexyloxy carbonyl methyl group, 4-*t*-butyl cyclohexyloxy carbonyl methyl group or other (cyclo) alkoxy carbonyl methyl group; phenoxy carbonyl methyl group, 1-naphthyl oxy carbonyl methyl group or other aryloxy carbonyl methyl group; benzyloxycarbonyl methyl group, 4-*t*-butyl benzyloxycarbonyl methyl group or other aralkyloxy carbonyl methyl group; 2-methoxycarbonyl ethyl group, 2-ethoxy carbonyl ethyl group, 2-*n*-propoxy carbonyl ethyl group, 2-isopropoxy carbonyl ethyl group, 2-*n*-butoxy carbonyl ethyl group, 2-(2-methyl propoxy) carbonyl ethyl group, 2-(1-methyl propoxy) carbonyl ethyl group, 2-*t*-butoxycarbonyl ethyl group, 2-cyclohexyloxy carbonyl ethyl group, 2-(4-*t*-butyl cyclohexyloxy carbonyl) ethyl group or other (cyclo) alkoxy carbonyl ethyl group; 2-phenoxy carbonyl ethyl group, 2-(1-naphthyl carbonyl) ethyl group or other 2-aryloxy carbonyl ethyl group; 2-benzyloxycarbonyl ethyl group, 2-(4-*t*-butyl benzyloxycarbonyl) ethyl group or other 2-aralkyloxy carbonyl ethyl group etc can be listed.

Among these bases, those which equal to basis  $-\text{COOR}^1$  are desirable, furthermore with preferably (cyclo) alkoxy carbonyl group, it is a particularly preferably methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, *n*-butoxy carbonyl group, *t*-butoxycarbonyl group, cyclohexyloxy carbonyl group.

#### [0011]

In addition, for example acetyl oxy group, propanoyl oxy group, butyryl oxy group, valeryl oxy group, caproyl oxy group, heptanoyl oxy group, octanoyl oxy group, nonanoyl oxy group, decanoyl oxy group, undecanoyl oxy group, cyclohexyl carbonyl oxy group, 4-*t*-butyl cyclohexyl carbonyl oxy group or other (cyclo) acyloxy group; benzoyl oxy group, 4-*t*-butyl benzoyl oxy group, 1-naphthoyl oxy group or other aryl carbonyl oxy group; benzyl carbonyl oxy group, 4-*t*-butyl benzyl carbonyl oxy group or other aralkyl carbonyl oxy group; acetyl oxycarbonyl methyl group, propanoyl oxycarbonyl methyl group, butyryl oxycarbonyl methyl group, cyclohexyl carbonyl oxy

ルカルボニルオキシ基;アセチルオキシカルボニルメチル基、プロピオニルオキシカルボニルメチル基、ブチリルオキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルカルボニルオキシメチル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシメチル基等の(シクロ)アシロキシメチル基;ベンゾイルオキシメチル基、1-ナフトイルオキシメチル基等のアリールカルボニルオキシメチル基;ベンジルカルボニルオキシメチル基、4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシメチル基等のアラキルカルボニルオキシメチル基;2-アセチルオキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-ブチリルオキシエチル基、2-シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、2-(4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ)エチル基等の 2-(シクロ)アシロキシエチル基;2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(1-ナフトイルオキシ)エチル基等の 2-アリールカルボニルオキシエチル基;2-ベンジルカルボニルオキシエチル基、2-(4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシ)エチル基等の 2-アラキルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。

また、基-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CNとしては、例えば、シアノ基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等を挙げることができる。

#### [0012]

さらに、一般式(1)および一般式(2)における A、B、X および Y のハロゲン原子としては、例えば、F、Cl、Br、I 等を挙げることができ、また炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の(シクロ)アルキル基;フェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、1-ナフトル基等のアリール基;ベンジル基、4-*t*-ブチルベンジル基等のアラキル基等を挙げることができ、また炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基のハロゲン化誘導体を挙げることができる。

樹脂(A)において、一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式骨格は、それぞれ 1 種以上存在することができ、また一般式(1)で表される脂環式骨格と一般式(2)で表される脂環式骨格とが併存することもできる。

#### [0013]

methyl group, 4- *t*-butyl cyclohexyl carbonyl oxy methyl group or other (cyclo ) acyloxy methyl group; benzoyl oxy methyl group, 1- naphthoyl oxy methyl group or other aryl carbonyl oxy methyl group; benzyl carbonyl oxy methyl group, 4- *t*-butyl benzyl carbonyl oxy methyl group or other aralkyl carbonyl oxy methyl group; 2- acetyl oxyethyl group, 2- propanoyl oxyethyl group, 2- butyryl oxyethyl group, 2- cyclohexyl carbonyl oxy ethyl group, 2- (4- *t*-butyl cyclohexyl carbonyl oxy ) ethyl group or other 2- (cyclo ) acyloxy ethyl group; 2- benzoyl oxyethyl group, 2- (1- naphthoyl oxy) ethyl group or other 2- aryl carbonyl oxy ethyl group; 2- benzyl carbonyl oxy ethyl group and 2- (4- *t*-butyl benzyl carbonyl oxy ) ethyl group or other 2- aralkyl carbonyl oxy ethyl group etc can be listed basis - (CH<sub>2</sub>) as <sub>i</sub> 0COR<sup>2</sup>.

In addition, for example cyano group, cyanomethyl group, 2- cyanoethyl group, 2- cyanopropyl group, 3- cyanopropyl group, 4- cyano butyl group etc can be listed basis - (CH<sub>2</sub>) as <sub>i</sub> CN.

#### [0012]

Furthermore, General Formula (1) and for example F, Cl, Br, I etc is listed as halogen atom of A, B, X and Y in General Formula (2), it is possible densely, it lists for example methyl group, ethyl group, *n*- propyl group, isopropyl group, *n*- butyl group, 2- methyl propyl group, 1- methyl propyl group, *t*-butyl group, *n*- hexyl group, *n*- octyl group, *n*- decyl group, cyclopentyl group, cyclohexyl group, cycloheptyl group, cyclooctyl group or other (cyclo ) alkyl group; phenyl group, 4-*t*-butyl phenyl group, 1- naphthyl group or other aryl group; benzyl group, 4- *t*-butyl benzyl group or other aralkyl group etc in addition as hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10, it is possible densely, it can list halogenation derivative of hydrocarbon group of univalent of for example aforementioned carbon number 1~10 in addition as halogenated hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10.

In resin (A ), alicyclic skeleton which alicyclic skeleton which is displayed with the General Formula (1) or General Formula (2) exists one kind or more respectively to be possible, in addition is displayed densely with General Formula (1) and alicyclic skeleton which is displayed with General Formula (2) can also coexist.

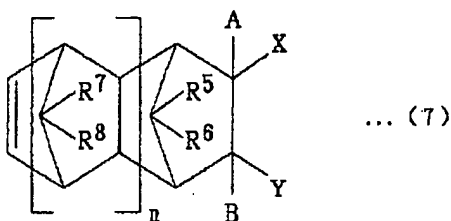
#### [0013]

主鎖に一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式骨格を有する樹脂(A)(以下、「樹脂(AI)」という。)は、例えば、下記(イ)~(ホ)の方法等により製造することができる。

(イ)下記一般式(7)で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体(以下、「ノルボルネン誘導体(a)」という。)を、場合により、開環共重合が可能な少なくとも1種の他の不飽和脂環式化合物とともに、開環(共)重合する工程を経る方法、

【0014】

【化 8】



【0015】

〔一般式(7)において、n、A、B、X および Y は一般式(1)および一般式(2)と同義であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> および R<sup>8</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基または炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基を示す。〕

(ロ)少なくとも1種のノルボルネン誘導体(a)と、エチレン、無水マレイン酸等の共重合可能な1種以上の不飽和化合物とを、ラジカル共重合する方法、(ハ)前記(イ)または(ロ)の方法により得られた各樹脂を、常法により部分的に加水分解および/または加溶媒分解する方法、(ニ)前記(ハ)の方法により得られた樹脂中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基を、常法により少なくとも部分的にエステル化して、基 -COOR<sup>1</sup> あるいは -OCOR<sup>2</sup> (以下、これらの基をまとめて「酸開裂性エステル基」という。)を新たに導入する方法、(ホ)下記一般式(8)で表される少なくとも1種のノルボルネン誘導体(以下、「ノルボルネン誘導体(b)」という。)を開環(共)重合あるいはラジカル共重合して得られた(共)重合体中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基を、常法により少なくとも部分的にエステル化して、酸開裂性エステル基を導入する工程を経る方法。

It can produce resin (A) (Below, "resin (AI)" with you say.) which possesses alicyclic skeleton which in the main chain is displayed with General Formula (1) or General Formula (2), for example description below(J2) - with method etc of (jp5).

norbornene derivative (Below, "norbornene derivative (a)" with you say.) of at least 1 kind which is displayed with (J2) below-mentioned general formula (7), when compared to, with other unsaturated alicyclic compound of at least 1 kind where ring opening copolymerization is possible, ring opening (co) polymerization method of passing step which is done.

【0014】

[Chemical Formula 8]

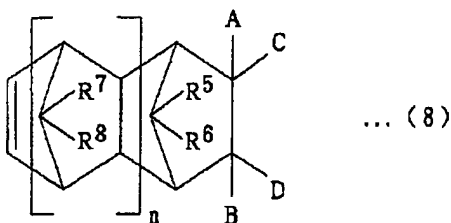
【0015】

{In general formula (7), as for n, A, B, X and Y General Formula (1) and General Formula (2) with being synonymous, as for R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> it shows hydrocarbon group of univalent of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~10 or halogenated hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10 in the respective independence. }

norbornene derivative of (jp2) at least 1 kind (a) with, method radical of copolymerizing unsaturated compound of ethylene, maleic anhydride or other copolymerizable one kind or more. Each resin which is acquired (jp3) description above (J2) or with method of (jp2), with conventional method partially hydrolysis and/or solvolysis method of doing, partially esterification doing at least carboxyl group or hydroxyl group in resin which is acquired with method of (jp4) aforementioned (jp3), with conventional method, basis -COOR<sup>1</sup> or -OCOR<sup>2</sup> method of introducing (Below, collecting these bases, "acid rupture property ester group" with you say.) anew. ring opening (co) polymerization or radical copolymerizing norbornene derivative (Below, "norbornene derivative (b)" with you say.) of the at least 1 kind which is displayed with (jp5) below-mentioned General Formula (8), the partially esterification doing at least carboxyl group or hydroxyl group in (co) polymer which it acquires, with conventional method, method. which passes step which introduces acid rupture property ester group

[0016]

【化 9】



[0017]

〔一般式(8)において、n、AおよびBは一般式(1)および一般式(2)と同義であり、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は一般式(7)と同義であり、CおよびDはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基、 $-(CH_2)_iCOOH$ または $-(CH_2)_iOH$ を示し、かつCおよびDのうち少なくとも一つは $-(CH_2)_iCOOH$ または $-(CH_2)_iOH$ であり、iは一般式(1)および一般式(2)の酸開裂性基におけるiと同義である。〕

さらに、前記(ハ)~(ホ)の方法により得られた各樹脂は、(ヘ)樹脂中のカルボキシル基あるいはヒドロキシル基をさらにエステル化して、他の酸開裂性基を導入する方法等により変性することもできる。

[0018]

以下、前記(イ)~(ヘ)の方法について、順次説明する。

まず、前記(イ)の方法において、一般式(7)における $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ のハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基および炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記一般式(1)および一般式(2)について例示した基と同様のものを挙げることができる。

[0019]

ノルボルネン誘導体(a)のうち、一般式(7)のnが0である化合物の具体例としては、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-プロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-イソプロポキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エ

[0016]

[Chemical Formula 9]

[0017]

{In General Formula (8), as for n, A and B General Formula (1) and General Formula (2) withbeing synonymous, as for  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  and  $R^8$  general formula (7) withbeing synonymous, as for C and D in respective independence halogenated hydrocarbon group、- of univalent of hydrocarbon group、 carbon number 1~10 of univalent of the hydrogen atom、 halogen atom、 carbon number 1~10  $(CH_2)_iCOOH$  or  $-(CH_2)_iOH$  showing, At same time as for inside at least one of C and D  $-(CH_2)_iCOOH$  or  $-(CH_2)_iOH$  with  $-(CH_2)_iOH$ , as for i General Formula (1) and the i in acid rupture property basis of General Formula (2) and it is synonymous. }

Furthermore, each resin which is acquired description above (jp3) - with method of (jp5), furthermore esterification doing carboxyl group or the hydroxyl group in (jp6) resin, modified can also do with method etc which introduces other acid rupture property basis.

[0018]

Below and description above (J2) - concerning method of (vi), the sequential you explain.

First, regarding to method of aforementioned (J2), as hydrocarbon group of univalent of halogen atom、 carbon number 1~10 of  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  and  $R^8$  in general formula (7) and halogenated hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10, it illustrated for example aforementioned General Formula (1) and concerning General Formula (2) you can list those which are similar to basis which.

[0019]

Among norbornene derivative (a), n of general formula (7) 0 as embodiment of the compound which is, 5-methoxycarbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en, 5-ethoxy carbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en, 5-n-propoxy carbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en, 5-isopropoxy carbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en, 5-n-butoxy carbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en, 5-(2-methyl propoxy) carbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en, 5-(1-methyl propoxy) carbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en,

ン、5-(1-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-*t*-ブトキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-(4'-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフランオキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-アセチルオキシビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、

【0020】

5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-*n*-プロポキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-イソプロポキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-*n*-ブトキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(2-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1-メチルプロポキシ)カルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-*t*-ブトキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(4'-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェノキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロフランオキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-アセチルオキシビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-シアノビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(メトキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(エトキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(*n*-プロポキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(イソプロポキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(*n*-ブトキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(*t*-ブトキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(フェノキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(テトラヒドロフランオキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)ビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシアンハイドライドビシクロ [ 2.2.1] ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

5-*t*-butoxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-cyclohexyloxy carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-(4 &apos;-*t*-butyl cyclohexyloxy ) carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-phenoxy carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-tetrahydrofuranyl oxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-tetrahydropyranyl oxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-acetyl oxy bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-cyano bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、

【0020】

5 -methyl-5-methoxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、

5 -methyl-5-ethoxy carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-*n*- propoxy carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-isopropoxy carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-*n*- butoxy carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5- (2 -methyl propoxy ) carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5- (1 -methyl propoxy ) carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-*t*-butoxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-cyclohexyloxy carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5- (4 &apos;-*t*-butyl cyclohexyloxy ) carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-phenoxy carbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-tetrahydrofuranyl oxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-tetrahydropyranyl oxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-acetyl oxy bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5-methyl-5-cyano bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (methoxycarbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (ethoxy carbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (n- propoxy carbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (isopropoxy carbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (n- butoxy carbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (t-butoxycarbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (phenoxy carbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (tetrahydrofuranyl oxycarbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-di (tetrahydropyranyl oxycarbonyl ) bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、5,6-dicarboxy anhydride bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en etc can be listed.

[0021]

また、

ノルボルネン誘導体(a)のうち、

一般式(7)のnが1である誘導体の具体例としては、

8-メトキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-エトキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-n-プロポキシカル  
ボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-  
エン、8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-n-ブトキシカル  
ボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
8-(2-メチルプロポキシ)カルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-(1-メチルプロ  
ポキシ)カルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-t-ブトキシカル  
ボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、  
8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-(4'-t-ブチ  
ルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-フェノキシカル  
ボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-  
エン、8-テトラヒドロフランオキシカルボニルテ  
トラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]-3-ドデセン、8-テトラヒ  
ドロピランオキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]-3-ドデセン、8-アセチルオキシ  
テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-シ  
アノテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

[0022]

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2-メチルプロポキシ)カルボニルテ  
トラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(1-メチルプロポキシ)カルボニルテ  
トラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

[0021]

In addition,

Among norbornene derivative (a),

n of general formula (7) 1 as embodiment of derivative which  
is,8-methoxycarbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ]  
dodeca-3- en,

8-ethoxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ]  
dodeca-3- en, 8-n-propoxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en, 8-isopropoxy carbonyl tetra  
cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en, 8-n-butoxy  
carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,  
8-(2-methyl propoxy) carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en, 8-(1-methyl propoxy)  
carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,  
8-t-butoxycarbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ]  
dodeca-3- en, 8-cyclohexyloxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en, 8-(4'-t-butyl  
cyclohexyloxy) carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ]  
dodeca-3- en, 8-phenoxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en, 8-tetrahydrofuranly  
oxycarbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] - 3  
-dodecene, 8-tetrahydropyranyl oxycarbonyl tetra cyclo  
[ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] - 3 -dodecene, 8-acetyl oxy tetra  
cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en, 8-cyano tetra  
cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,

[0022]

8-methyl-8-methoxycarbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,8-methyl-8-ethoxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,8-methyl-8-n-propoxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,8-methyl-8-isopropoxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,8-methyl-8-n-butoxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,8-methyl-8-(2-methyl propoxy) carbonyl tetra cyclo  
[ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,8-methyl-8-(1-methyl propoxy) carbonyl tetra cyclo  
[ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,8-methyl-8-t-butoxycarbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en,

[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-テトラヒドロフランオキシカルボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]-3-ドデセン、

8-メチル-8-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]-3-ドデセン、

8-メチル-8-アセチルオキシテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-シアノテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(メトキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(エトキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(n-プロポキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(イソプロポキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(n-ブトキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(t-ブトキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(フェノキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジ(テトラヒドロフランオキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]-3-ドデセン、8,9-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]-3-ドデセン、8,9-ジカルボキシアンハイドライドテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

本発明において、前記ノルボルネン誘導体(a)を2種以上混合して使用する場合は、一般式(7)のnが0である化合物とnが1である化合物とを併用することが好ましい。

[0023]

さらに、

ノルボルネン誘導体(a)との開環共重合が可能  
な他の不飽和脂環式化合物の具体例としては、

ビシクロ[ 2.2.1 ] ヘプト-2-エン、

ビシクロ[ 2.2.1 ] ヘプト-2-エン-5-カルボキシリッ  
ム酸、

<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、

8 -methyl-8-cyclohexyloxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、

8 -methyl-8- (4 &apos;-t-butyl cyclohexyloxy ) carbonyl tetra  
cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、

8 -methyl-8-phenoxy carbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、

8 -methyl-8-tetrahydrofuranyl oxycarbonyl tetra cyclo  
[ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] - 3 -dodecene、

8 -methyl-8-tetrahydropyranyl oxycarbonyl tetra cyclo  
[ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] - 3 -dodecene、

8 -methyl-8-acetyl oxy tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ]  
dodeca-3- en、8-methyl-8-cyano tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,9-di (methoxycarbonyl )  
tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,9-di  
(ethoxy carbonyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ]  
dodeca-3- en、8,9-di (n- propoxy carbonyl ) tetra cyclo  
[ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,9-di (isopropoxy  
carbonyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、  
8,9-di (n- butoxy carbonyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,9-di (t-butoxycarbonyl )  
tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,9-di  
(cyclohexyloxy carbonyl) tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,9-di (phenoxy carbonyl )  
tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,9-di  
(tetrahydrofuranyl oxycarbonyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] - 3 -dodecene、8,9-di (tetrahydropyranyl  
oxycarbonyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] - 3  
-dodecene、8,9-dicarboxy anhydride tetra cyclo [ 4.4.0.1  
<sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en etc can be listed.

Regarding to this invention, 2 kinds or more mixing  
aforementioned norbornene derivative (a ),when you use, n of  
general formula (7) 0 compound and n which are 1 jointly use  
compound which is densely are desirable.

[0023]

Furthermore,

norbornene derivative (a ) with as embodiment of other  
unsaturated alicyclic compound where ring opening  
copolymerization is possible,

bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、

bicyclo [ 2.2 .1] hepto -2- en-5-carboxylic acid、

クアシド、

5-メチルビシクロ[ 2.2.1] ヘプト-2-エン-5-カルボキシリクアシド、

5-メチルビシクロ[ 2.2.1] ヘプト-2-エン、

5-エチルビシクロ[ 2.2.1] ヘプト-2-エン、

テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン-8-カルボキシリクアシド、

8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン-8-カルボキシリクアシド、

8-メチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-エチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-フルオロテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-フルオロメチルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-ジフルオロメチルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8,8-ジフルオロテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8,9-ジフルオロテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8,8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8,8,9-トリフルオロテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8,8,9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8,8,9,9-テトラフルオロテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、

8,8,9,9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8,8-ジフルオロ

5-methyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en-5-carboxylic acid、

5-methyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、

5-ethyl bicyclo [ 2.2 . 1] hepto -2- en、

tetra cyclo [4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

tetra cyclo [4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3-en-8-carboxylic acid、

8-methyl tetra cyclo [4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3-en-8-carboxylic acid、

8-methyl tetra cyclo [4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8-ethyl tetra cyclo [4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8-fluoro tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8-fluoromethyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8-difluoromethyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8-trifluoromethyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8-pentafluoroethyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8 and 8 -difluoro tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8 and 9 -difluoro tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8 and 8 -bis (trifluoromethyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8 and 9 -bis (trifluoromethyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8-methyl-8-trifluoromethyl tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8, 8 and 9 -trifluoro tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8, 8 and 9 -tris (trifluoromethyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8, 8, 9 and 9 -tetrafluoro tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、

8, 8, 9 and 9 -tetrakis (trifluoromethyl ) tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup>>] dodeca-3- en、8,8-difluoro-9,9-bis



-9,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジフルオロ  
-8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,8,9-トリフルオ  
ロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,8,9-トリフルオ  
ロ-9-トリフルオロメチシテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,8,9-トリフルオ  
ロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-フルオロ-8-ペ  
ンタフルオロエチル-9,9-ビス(トリフルオロメチル)  
テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-  
ジフルオロ-8-ヘプタフルオロイソプロピル-9-トリ  
フルオロメチルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデ  
カ-3-エン、8-クロロ-8,9,9-トリフルオロテトラシク  
ロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8,9-ジクロロ  
-8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフル  
オロカルボキシエチル)テトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、8-メチル  
-8-(2,2,2-トリフルオロカルボキシエチル)テトラシ  
クロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン、

## 【0024】

シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、  
1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエ  
ン、ノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-  
メチルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、トリ  
シクロ[ 5.2.1.0<sup>2,6</sup> ]デカ-8-エン、トリシクロ  
[ 5.2.1.0<sup>2,6</sup> ]デカ-3-エン、トリシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> ]  
ウンデカ-3-エン、トリシクロ[ 6.2.1.0<sup>1,8</sup> ]ウンデカ  
-9-エン、トリシクロ[ 6.2.1.0<sup>1,8</sup> ]ウンデカ4-エン、  
テトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> .0<sup>1,6</sup> ]ドデカ-3-エン、  
8-メチルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> .0<sup>1,6</sup> ]ドデカ  
-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ  
[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,12</sup> ]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテ  
トラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> .0<sup>1,6</sup> ]ドデカ-3-エン、ペ  
ンタシクロ[ 6.5.1.1<sup>3,6</sup> .0<sup>2,7</sup> .0<sup>9,13</sup> ]ペンタデカ4-エ  
ン、ペンタシクロ[ 7.4.0.1<sup>2,5</sup> .1<sup>9,12</sup> .0<sup>8,13</sup> ]ペンタデカ  
-3-エン等を挙げることができる。

樹脂(AI)において、前記他の不飽和脂環式化  
合物に由来する繰返し単位の含有量は、樹脂  
(AI)中の全繰返し単位に対して、通常、50 モ  
ル%以下、好ましくは40 モル%以下、さらに好ま  
しくは30 モル%以下である。

この場合、他の不飽和脂環式化合物に由来す  
る繰返し単位の含有量が50 モル%を超えると、  
ドライエッチング耐性が低下する傾向がある。

## 【0025】

(イ)の方法における開環(共)重合は、例えば、メ  
タセシス触媒を使用し、適当な溶媒中で実施す

(trifluoromethyl) tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]  
dodeca-3- en、8,9-difluoro-8,9-bis (trifluoromethyl) tetra  
cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、  
8,8,9-trifluoro-9-trifluoromethyl tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、  
8,8,9-trifluoro-9-trifluoromethoxy tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,8,9-trifluoro-9-penta fluoro  
propoxy tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、  
8-fluoro-8-pentafluoroethyl-9,9-bis (trifluoromethyl) tetra  
cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、  
8,9-difluoro-8-heptafluoro isopropyl — 9-trifluoromethyl  
tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、  
8-chloro-8,9,9-trifluoro tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8,9-dichloro-8,9-bis (trifluoromethyl) tetra  
cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、8- (2, 2 and 2  
-trifluoro carboxy ethyl) tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ]  
dodeca-3- en、8-methyl-8- (2, 2 and 2 -trifluoro carboxy  
ethyl) tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en、

## 【0024】

cyclobutene、cyclopentene、cyclooctene、  
1,5-cyclooctadiene、1,5,9-cyclo dodeca トリエン and  
norbornene、5-ethylidene norbornene、5-methyl norbornene、  
dicyclopentadiene、tricyclo [ 5.2.1.0<sup><sup>2,6</sup> ] deca-8-en、  
tricyclo [ 5.2.1.0<sup><sup>2,6</sup> ] deca-3- en、tricyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> ] undeca-3- en、tricyclo [ 6.2.1.0<sup><sup>1,8</sup> ] undeca-9-en、  
tricyclo [ 6.2.1.0<sup><sup>1,8</sup> ] undeca-4- en、  
tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> .0<sup>1,6</sup> ] dodeca-3- en、  
8-methyl tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> .0<sup>1,6</sup> ] dodeca-3-  
en、8-ethylidene tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,12</sup> ]  
dodeca-3- en、8-ethylidene tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> .0<sup>1,6</sup> ] dodeca-3- en、penta cyclo [ 6.5.1.1<sup><sup>3,6</sup> .0<sup>2,7</sup> .0<sup>9,13</sup> ] penta テ car 4- en、penta cyclo  
[ 7.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>9,12</sup> .0<sup>8,13</sup> ] penta テ car 3- en etc can be  
listed.

In resin (AI), content of repeat unit which derives in  
theaforementioned other unsaturated alicyclic compound,  
usually, 50 mole % or less、preferably 40 mole % or less、  
furthermore is preferably 30 mole % or less vis-a-vis total  
repeat units in resin (AI).

In this case, when content of repeat unit which derives in  
other unsaturated alicyclic compound exceeds 50 mole %,  
there is a tendency where dry etching resistance decreases.

## 【0025】

ring opening (co) polymerization in method of (J2) can use  
for example metathesis catalyst, can execute in suitable

ることができる。

このようなメタセシス触媒は、通常、W、Mo または Re の化合物の群から選ばれる少なくとも 1 種 (以下、「特定遷移金属化合物」という。)と、デミングの周期律表 IA、IIA、IIIA、IVA あるいは IVB 族金属の化合物からなり、金属-炭素結合または金属-水素結合を有する化合物の群から選ばれる少なくとも 1 種 (以下、「特定有機金属化合物等」という。)との組み合わせからなる。

特定遷移金属化合物としては、例えば、W、Mo または Re のハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体や、これらの化合物の誘導体等を挙げることができる。

これらの化合物のうち、W または Mo の化合物、より具体的には W または Mo のハロゲン化物、オキシハロゲン化物またはアルコキシハロゲン化物が、重合活性、実用性等の観点から好ましい。

また、特定遷移金属化合物は、適当な錯化剤、例えば、トリフェニルホスフィン( $P(C_6H_5)_3$ )、ピリジン( $NC_5H_5$ )等により配位された化合物であることもできる。

特定遷移金属化合物の具体例としては、

$WCl_6$ 、

$WCl_5$ 、

$WCl_4$ 、

$WBr_6$ 、 $WF_6$ 、 $WI_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_3$ 、 $ReCl_3$ 、 $WOCl_4$ 、 $WOCl_3$ 、 $WOBr_3$ 、 $MoOCl_3$ 、 $MoOBr_3$ 、 $ReOCl_3$ 、 $ReOBr_3$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $WO_2(acac)_2$ (但し、acac はアセチルアセトネート残基を示す。)、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $W(OCOR)_5$ (但し、OCOR はカルボン酸残基を示す。)、 $Mo(OCOR)_5$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $WCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $MoCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $ReOBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $WCl_6 \cdot NC_5H_5$ 、 $W(CO)_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $W(CO)_3 \cdot (CH_3CN)_3$ 等を挙げることができる。

これらの化合物のうち、特に  $WCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$  等が好ましい。

前記特定遷移金属化合物は、単独でまたは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

solvent.

This kind of metathesis catalyst, usually, at least 1 kind which is chosen from group of compound of W, Mo or Re (Below, "Specific transition metal compound" with you say.) with, consists of Deming Periodic Table IA, IIA, IIIA, IVA or compound of Group IVB metal, at least 1 kind which is chosen from the group of compound which possesses metal-carbon bond or metal-hydrogen bond (Below, "Specific organometallic compound etc" with you say.) with consists of combination.

As specific transition metal compound, for example W, Mo or halide compound, oxyhalide, alkoxy halide compound, alkoxide, carbonate, (oxy) acetylacetonate, carbonyl complex, acetonitrile complex, hydride complex of Re and derivative etc of these compound can be listed.

Among these compound, compound, of W or Mo more concretely halide compound, oxyhalide or alkoxy halide compound of W or Mo, is desirable from polymerization activity, practicality or other viewpoint.

In addition, specific transition metal compound can also be compound which coordination is done suitable complexing agent, for example triphenyl phosphine ( $P(C_6H_5)_3$ ), with pyridine ( $NC_5H_5$ ) etc.

As embodiment of specific transition metal compound,

$WCl_6$ 、

$WCl_5$ 、

$WCl_4$ 、

$WBr_6$ 、 $WF_6$ 、 $WI_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_3$ 、 $ReCl_3$ 、 $WOCl_4$ 、 $WOCl_3$ 、 $WOBr_3$ 、 $MoOCl_3$ 、 $MoOBr_3$ 、 $ReOCl_3$ 、 $ReOBr_3$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $WO_2(acac)_2$ (However, acac shows acetylacetonate residue.), the  $MoO_2(acac)_2$ 、 $W(OCOR)_5$ (However, OCOR shows carboxylic acid residue.),  $Mo(OCOR)_5$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $WCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $MoCl_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $ReOBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $WCl_6 \cdot NC_5H_5$ 、 $W(CO)_5 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $W(CO)_3 \cdot (CH_3CN)_3$  etc can be listed.

Among these compound, especially  $WCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$  etc is desirable.

You can use aforementioned specific transition metal compound, combining alone or 2 kinds or more.

また、メタセシス触媒を構成する特定遷移金属化合物成分は、重合系内で反応して特定遷移金属化合物を生成する 2 種以上の化合物の混合物として使用することもできる。

【0026】

次に、

特定有機金属化合物等の具体例としては、

n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li、  
n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Na、  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na、  
CH<sub>3</sub>MgI、  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr、  
CH<sub>3</sub>MgBr、  
n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgCl、  
t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgCl、  
CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgCl、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd、  
CaZn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B、  
(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>B、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlCl、  
CH<sub>3</sub>AlCl<sub>2</sub>、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al・O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCN、  
LiAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Al、(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH、(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>Al、(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ga、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn、  
(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Sn、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH、LiH、NaH、  
B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、NaBH<sub>4</sub>、AlH<sub>3</sub>、LiAlH<sub>4</sub>、TiH<sub>4</sub>等を挙げることができる。

これらの化合物のうち、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlCl、  
CH<sub>3</sub>AlCl<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>、

In addition, specific transition metal compound component which forms metathesis catalyst, reacting inside polymerization system, can also use as blend of compound of 2 kinds or more which form specific transition metal compound.

[0026]

Next,

As specific organometallic compound or other embodiment,

n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li、  
n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Na、  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na、  
CH<sub>3</sub>MgI、  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr、  
CH<sub>3</sub>MgBr、  
n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgCl、  
t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>MgCl、  
CH<sub>2</sub>=CHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cd、  
CaZn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B、  
(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>B、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlCl、  
CH<sub>3</sub>AlCl<sub>2</sub>、  
(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al・O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCN、  
LiAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Al、(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH、(n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>Al、(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ga、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn、  
(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Sn、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SnH、LiH、NaH、  
B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、NaBH<sub>4</sub>、AlH<sub>3</sub>、LiAlH<sub>4</sub>、TiH<sub>4</sub>etc can be listed.  
Among these compound, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlCl、  
CH<sub>3</sub>AlCl<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al、  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>、

$(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $(n-C_3H_7)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_8H_{17})_3Al$ 、 $(C_6H_5)_3Al$  等が好ましい。

前記特定有機金属化合物等は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との量的関係は、金属原子比として、通常、特定遷移金属化合物:特定有機金属化合物等が、通常、1:1~1:100、好ましくは 1:2~1:50 の範囲である。

【0027】

前記特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との組み合わせからなる触媒には、触媒活性を高めるため、下記活性化剤 1~9 の 1 種以上をさらに添加することもできる。

活性化剤 1:  $B$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $B(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $BF_3 \cdot O(n-C_4H_9)_2$ 、 $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$ 、 $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ 、 $BF_3 \cdot CO(NH_2)_2$ 、 $BF_3 \cdot N(C_2H_4OH)_3$ 、 $BF_3 \cdot$  ピペリジン、 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  等のほう素化合物、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(Cl)_4$  等のけい素化合物、

活性化剤 2: アルコール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、

活性化剤 3: 水、

活性化剤 4: 酸素、

活性化剤 5: アルデヒド類、ケトン類等のカルボニル化合物や、それらのオリゴマーまたはポリマー、

活性化剤 6: エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタン等の環状エーテル類、

活性化剤 7:  $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド等のアミド類; アニリン、モルホリン、ピペリジン等のアミン類; アゾベンゼン等のアゾ化合物、活性化剤 8:  $N$ -ニトロソジメチルアミン、 $N$ -ニトロソジフェニルアミン等の  $N$ -ニトロソ化合物、

活性化剤 9: トリクロロメラミン、 $N$ -クロロスукシニミド、フェニルスルフェニルクロリド等の窒素-塩素結合または硫黄-塩素結合を有する化合物。

これらの活性化剤と特定遷移金属化合物との

$>3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)<sub>2AlH$ 、 $(C_2H_5)<sub>2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)<sub>2AlCN$ 、 $(n-C_3H_7)<sub>3Al$ 、 $(i-C_4H_9)<sub>3Al$ 、 $(i-C_4H_9)<sub>2AlH$ 、 $(n-C_6H_{13})<sub>3Al$ 、 $(n-C_8H_{17})<sub>3Al$ 、 $(C_6H_5)<sub>3Al$  etc is desirable.

You can use aforementioned specific organometallic compound etc, combining the alone or 2 kinds or more.

As for quantitative relationship of specific transition metal compound and specific organometallic compound etc, the usually, specific transition metal compound: specific organometallic compound etc, usually, 1: 1 - 1: 100, is range of preferably 1:2~1:50 as metal atomic ratio.

[0027]

In order to raise catalytic activity, is possible also fact that one kind or more of below-mentioned activator 1~9 furthermore is added to catalyst which consists of combination with aforementioned specific transition metal compound and specific organometallic compound etc.

activator 1:  $B$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $B(O-n-C_4H_9)<sub>3$ 、 $BF_3 \cdot O(CH_3)<sub>2$ 、 $BF_3 \cdot O(C_2H_5)<sub>2$ 、 $BF_3 \cdot O(n-C_4H_9)<sub>2$ 、 $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$ 、 $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ 、 $BF_3 \cdot CO(NH_2)<sub>2$ 、 $BF_3 \cdot N(C_2H_4OH)<sub>3$ 、 $BF_3 \cdot$  piperidine、 $BF_3 \cdot NH_2C_2H_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  or other boration combination ones;  $Si(OC_2H_5)<sub>4$ 、 $Si(Cl)<sub>4$  or other silicon compound、

activator 2: alcohols、hydroperoxides、dialkyl peroxides、diacyl peroxides、

activator 3: water、

activator 4: oxygen、

activator 5: aldehydes、ketones or other carbonyl compound and those oligomer or polymer、

activator 6: ethylene oxide、epichlorohydrin、oxetane or other cyclic ether、

activator 7:  $N,N$ -dimethylformamide、 $N,N$ -dimethylacetamide or other amides; aniline、morpholine、piperidine or other amines; azobenzene or other azo compound、activator 8:  $N$ -nitroso dimethyl amine、 $N$ -nitroso diphenylamine or other  $N$ -nitroso compound、

compound. which possesses activator 9: trichloro melamine、 $N$ -chloro succinimide、phenyl sulfonyl chloride or other nitrogen-chlorine connection or sulfur-chlorine connection

quantitative relationship of these activator and specific

量的関係は、使用される活性化剤の種類によって極めて多様に変化するため、一概には規定できないが、多くの場合、モル比として、活性化剤:特定遷移金属化合物が、通常、0.005:1~10:1、好ましくは0.05:1~3.0:1の範囲である。

【0028】

(イ)の方法における開環(共)重合によって得られる樹脂(AI)の平均分子量は、メタセシス触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量、モノマー濃度等の反応条件を変えることにより調節することができるが、適当な分子量調節剤を反応系に適量添加して調節することが好ましい。

前記分子量調節剤としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等の $\alpha$ -オレフィン類;1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン等の $\alpha$ , $\omega$ -ジオレフィン類;スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物;アセチレン類;塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシラン等の極性アリル化合物等を挙げることができる。

これらの分子量調節剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

分子量調節剤の使用量は、全モノマー1モルに対して、通常、0.005~2モル、好ましくは0.02~1.0モル、さらに好ましくは0.03~0.7モルである。

また、(イ)の方法に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類;シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類;ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類;クロロブタン、ブromoヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類;酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸 i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0029】

また、前記(ロ)の方法におけるラジカル共重合は、例えば、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合触媒を使用し、適当な溶媒中で実施することができる。

transition metal compound in order with the types of activator which is used to change in quite diverse, the rule is not possible unconditionally. In many cases, activator: specific transition metal compound, usually, 0.005: 1 - 10: 1, is range of preferably 0.05:1~3.0:1 as mole ratio.

【0028】

You can adjust average molecular weight of resin (AI) which is acquired with the ring opening (co) polymerization in method of (J2), with types of metathesis catalyst and changing kind and amount, monomer concentration or other reaction condition of concentration, polymerization temperature, solvent, but suitable amount adding suitable molecular weight regulator in the reaction system, adjusts densely is desirable.

As aforementioned molecular weight regulator, for example ethylene, propylene, 1- butene, 1- pentene, 1- hexene, 1- heptene, 1- octene, 1- nonene, 1- decene or other ;al-olefins;1, 3- butadiene, 1, 4- pentadiene or other the;al and the;oa-diolefin type; styrene, ;al -methylstyrene or other vinyl aromatic compound; acetylene type; allyl chloride, allyl acetate, trimethyl allyloxy silane or other polarity allyl compound etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these molecular weight regulator.

amount used of molecular weight regulator, usually, 0.005 - 2 mole, preferably 0.02~1.0 mole, furthermore is the preferably 0.03~0.7 mole vis-a-vis total monomer 1 mole.

In addition, for example n- pentane, n- hexane, n-heptane, n- octane, n- nonane, n- decane or other alkanes; cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, decalin, norbornane or other cycloalkane; benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, cumene or other aromatic hydrocarbons; chloro butane, bromo hexane, dichloroethane, hexamethylene dibromide, chlorobenzene or other halogenated hydrocarbons; ethylacetate, n-butyl acetate, acetic acid i- butyl, methyl propionate or other saturated carboxylic acid esters etc can be listed as solvent which is used for method of (J2).

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these solvent.

【0029】

In addition, as for radical copolymerization in method of the aforementioned (jp2), you can use for example hydroperoxides, dialkyl peroxides, diacyl peroxides, azo compound or other radical polymerization catalyst, can execute in the suitable solvent.

(ロ)の方法に使用される溶媒としては、例えば、前記(イ)の方法について例示した溶媒のほか、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記(ハ)の方法における加水分解率は、通常、10~100モル%、好ましくは20~95モル%である。

また、前記(ニ)の方法による酸開裂性エステル基の導入率は、通常、10~70モル%、好ましくは20~60モル%である。

また、前記(ホ)の方法において、一般式(8)におけるCおよびDのハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基および炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば、前記一般式(1)および一般式(2)について例示した基と同様のものを挙げることができる。

ノルボルネン誘導体(b)としては、前記ノルボルネン誘導体(a)について例示した化合物中のエステル基をカルボキシル基またはヒドロキシル基に転換した化合物を挙げることができる。

本発明においては、ノルボルネン誘導体(b)を2種以上混合して使用する場合も、一般式(8)のnが0である化合物とnが1である化合物とを併用することが好ましい。

(ホ)の方法に使用される(共)重合体は、前記(イ)または(ロ)の方法により得られた各樹脂(AI)を加水分解して得ることができ、あるいは別途合成してもよい。

(ホ)の方法による酸開裂性エステル基の導入率は、通常、10~70モル%、好ましくは20~60モル%である。

さらに、前記(ヘ)の方法において、他の酸開裂性基としては、例えば、メトキシメチルオキシ基、エトキシメチルオキシ基、n-プロポキシメチルオキシ基、イソプロポキシメチルオキシ基、n-ブトキシメチルオキシ基、t-ブトキシメチルオキシ基、フェノキシメチルオキシ基、トリクロロエトキシメチルオキシ基等の線状アセタール基；テトラヒドロフランニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基等の環状アセタール基；イソプロポキシカルボニルオキシ基、2-ブテニルオキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、1-メチル-2-プロペニルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基、2-シクロヘキセニルオキシカルボニルオキシ基

As solvent which is used for method of (jp2), was illustrated concerning method of for example aforementioned (J2) you can list other than and tetrahydrofuran etc solvent which.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these solvent.

In addition, hydrolysis ratio in method of aforementioned (jp3), usually, is 10 - 100 mole %, preferably 20~95 mole %.

In addition, introduction ratio of acid rupture property ester group, usually, is 10 - 70 mole %, preferably 20~60 mole % with method of aforementioned (jp4).

In addition, regarding to method of aforementioned (jp5), as the hydrocarbon group of univalent of halogen atom, carbon number 1~10 of C and D in the General Formula (8) and halogenated hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10, it illustrated the for example aforementioned General Formula (1) and concerning General Formula (2) you can list those which are similar to basis which.

norbornene derivative (b) as, compound which converts ester group in compound which was illustrated concerning aforementioned norbornene derivative (a) to carboxyl group or hydroxyl group can be listed.

Regarding to this invention, 2 kinds or more mixing norbornene derivative (b), when you use, the n of General Formula (8) 0 compound and n which are 1 jointly use compound which is densely are desirable.

hydrolysis doing each resin (AI) which is acquired description above (J2) or with method of (jp2) be able to acquire (co) polymer which is used for method of (jp5), or separately it is possible to synthesize.

introduction ratio of acid rupture property ester group, usually, is 10 - 70 mole %, preferably 20~60 mole % with method of (jp5).

Furthermore, regarding to method of aforementioned (jp6), for example methoxymethyl oxy group, ethoxymethyl oxy group, n-propoxy methyl oxy group, isopropoxy methyl oxy group, n-butoxy methyl oxy group, t-butoxy methyl oxy group, phenoxy methyl oxy group, trichloroethoxymethyl oxy group or other linear state acetal group; tetrahydrofuranyl oxy group, tetrahydropyranyl oxy group or other cyclic acetal group; isopropoxy carbonyl oxy group, 2-butenyl oxycarbonyl oxy basis and t-butoxycarbonyl oxy basis, 1-methyl-2-propenyl oxycarbonyl you can list oxy basis and the cyclohexyloxy carbonyl oxy group, 2-cyclohexenyl oxycarbonyl oxy basis or other carbonate group; trimethoxy methyl oxy group, triethoxy methyl oxy group, tri n-propoxy methyl oxy group, methoxy diethoxy

等のカーボネート基;トリメトキシメチルオキシ基、トリエトキシメチルオキシ基、トリ n-プロポキシメチルオキシ基、メトキシジエトキシメチルオキシ基等のオルソカーボネート基;メチルエーテル基、エチルエーテル基、n-プロピルエーテル基、イソプロピルエーテル基、n-ブチルエーテル基、2-メチルプロピルエーテル基、1-メチルプロピルエーテル基、t-ブチルエーテル基、シクロヘキシルエーテル基、t-ブチルシクロヘキシルエーテル基等の(シクロ)アルキルエーテル基;アリルエーテル基、2-ブテニルエーテル基、2-シクロヘキセニルエーテル基、1-メチル-2-プロペニルエーテル基等のアルケニルエーテル基;ベンジルエーテル基、t-ブチルベンジルエーテル基等のアラキルエーテル基;ビニルエーテル基、1-プロペニルエーテル基、1-ブテニルエーテル基、1,3-ブタジエニルエーテル基、フェニルビニルエーテル基等のエノールエーテル基等を挙げることができる。

(ヘ)の方法による他の酸開裂性基の導入反応の例としては、(ヘ-1)各樹脂中のカルボキシル基と 2,3-ジヒドロ-4H-ピランとの付加反応によるエステル化反応、(ヘ-2)各樹脂中のヒドロキシル基と 2,3-ジヒドロ-4H-ピランとの付加反応によるエーテル化反応、(ヘ-3)各樹脂中のヒドロキシル基とジアルキルジカーボネートとの反応によるエステル化反応等を挙げることができる。

(ヘ)の方法による他の酸開裂性基の導入率は、通常、10~70 モル%、好ましくは 20~60 モル%である。

#### 【0030】

本発明における樹脂(A)としては、放射線に対する透明性の観点から、炭素・炭素不飽和結合の少ないものが好ましい。

このような樹脂(A)は、例えば、前記(イ)の方法または前記(ホ)の開環(共)重合する方法における適宜の段階で、あるいはこれらの方法に続いて、水素付加、水付加、ハロゲン付加、ハロゲン化水素付加等の付加反応を行うことによって得ることができ、特に水素付加反応させることにより得られる前記樹脂(AI)が好ましい。

また、前記(ロ)の方法および前記(ホ)のラジカル(共)重合する方法により得られる樹脂(A)は、実質的に炭素・炭素不飽和結合をもたないものである。

前記水素付加させた樹脂(AI)における水素付加率は、好ましくは 70%以上、さらに好ましくは

methyl oxy group or other ortho carbonate group; methyl ether group, ethyl ether group, n-propyl ether group, isopropyl ether group, n-butyl ether group, 2-methylpropyl ether group, 1-methylpropyl ether group, t-butyl ether group, cyclohexyl ether group, t-butyl cyclohexyl ether group or other (cyclo) alkyl ether group; allyl ether group, 2-butenyl ether group, 2-cyclohexenyl ether group, 1-methyl-2-propenyl ether group or other alkenyl ether group; benzyl ether group, t-butyl benzyl ether group or other aralkyl ether group; vinyl ether group, 1-propenyl ether group, 1-butenyl ether group, 1,3-butadienyl ether group, phenyl vinyl ether group or other enol ether group etc as other acid rupture property basis.

With method of (jp6) (To - 1) carboxyl group in each resin and 2 and 3-dihydro-4H-pyran with addition reaction esterification reaction, (To - 2) hydroxyl group in each resin and 2 and 3-dihydro-4H-pyran with addition reaction etherification reaction, (To - 3) hydroxyl group in each resin and esterification reaction etc can be listed with reaction with dialkyl dicarbonate as example of insertion reaction of other acid rupture property basis.

introduction ratio of other acid rupture property basis, usually, is 10 - 70 mole %, preferably 20~60 mole % with the method of (jp6).

#### 【0030】

From viewpoint of transparency for radiation resin in this invention (A) as, those where carbon \* carbon unsaturated bond is little are desirable.

As for this kind of resin (A), method of for example aforementioned (J2) or ring opening (co) polymerization of aforementioned (jp5) with appropriate step in method which is done, or following these method, it does hydrogen addition, water addition, halogen addition and hydrogen halide addition or other addition reaction, beable to acquire with densely, Especially aforementioned resin (AI) which is acquired hydrogen addition by reacting is desirable.

In addition, resin (A) which is acquired method of the aforementioned (jp2) and radical (co) polymerization of aforementioned (jp5) by method which is done is something which substantially does not have carbon \* carbon unsaturated bond.

hydrogen addition ratio in resin (AI) which aforementioned hydrogen addition is done preferably 70 % or more,

90%以上、特に好ましくは 100%である。

前記水素付加反応に使用される触媒としては、例えば、通常のアレフィン性化合物の水素付加反応に用いられているものを使用することができる。

このような水素付加触媒のうち、不均一系触媒としては、例えば、Pd、Pt、Ni、Rh、Ru等の貴金属を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させた固体触媒等を挙げることができる。

これらの不均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、均一系触媒としては、例えば、ナフテン酸ニッケルトリエチルアルミニウム系、ニッケルアセチルアセトナートトリエチルアルミニウム系、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム系、チタノセンジクロリド/ジエチルアルミニウムモノクロリド系や、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等のロジウム系等を挙げることができる。

これらの均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

前記水素付加触媒のうち、不均一系触媒が、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる樹脂(AI)の色調が優れる点で好ましい。

水素付加反応は、通常、常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガス雰囲気下において、通常、0~200 deg C、好ましくは20~180 deg Cで実施することができる。

【0031】

本発明における樹脂(AI)としては、特に下記樹脂(AII)、樹脂(AIII)および樹脂(AIV)が好ましい。

樹脂(AII)は、下記一般式(3)で表される繰返し単位を含有する樹脂である。

【0032】

【化3】

furthermore is preferably 90 % or more, particularly preferably 100%.

Those which are used for hydrogen addition reaction of for example conventional olefin characteristic compound as catalyst which is used for aforementioned hydrogen addition reaction, can be used.

Among this kind of hydrogen addition catalyst, as heterogeneous catalyst, solid catalyst etc which bears the for example Pd, Pt, Ni, Rh, Ru or other noble metal, in carbon, silica, alumina, titania or other support can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these heterogeneous catalyst.

In addition, for example nickel naphthenate/triethyl aluminum, nickel acetoacetate/triethyl aluminum, cobalt octanoate/n-butyl lithium system, titanocene dichloride/diethyl aluminum monochloride system and rhodium acetate, chloro tris (triphenyl phosphine) rhodium or other rhodium system etc can be listed as homogeneous catalyst.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these homogeneous catalyst.

Among aforementioned hydrogen addition catalyst, heterogeneous catalyst, reactivity is high, also the catalyst removal after reacting being easy, is desirable in point where the color of resin (AI) which is acquired is superior.

With usually, it can execute hydrogen addition reaction, 0 - 200 deg C, preferably 20~180 deg C usually, in under hydrogen gas atmosphere of ambient pressure~300 atmosphere, preferably 3~200 atmosphere.

【0031】

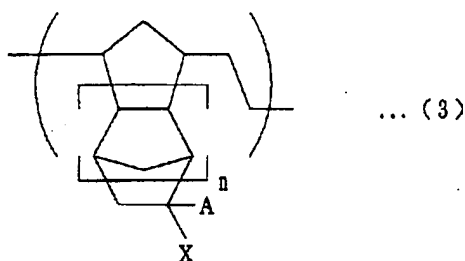
Especially below-mentioned resin (AII), resin (AIII) and resin (AIV) is desirable resin in this invention (AI) as.

resin (AII) is resin which contains repeat unit which is displayed with below-mentioned general formula (3).

【0032】

[Chemical Formula 3]





## 【0033】

[一般式(3)において、 $n$  は 0 または 1 であり、 $A$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基または炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基を示し、 $X$  は酸開裂性基を示す。]

一般式(3)において、 $A$  のハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基または炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基および  $X$  の酸開裂性基としては、例えば、前記一般式(1)および一般式(2)について例示した基と同様のものを挙げる事ができる。

樹脂(AII) としては、 $X$  の酸開裂性基が一般式(1)および一般式(2)における酸開裂性基について挙げた基-( $\text{CH}_2$ ) <sub>$i$</sub> COOR<sup>1</sup> からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくは  $X$  の酸開裂性基が基-COOR<sup>1</sup> からなる樹脂であり、特に好ましくは  $X$  の酸開裂性基が、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 $n$ -プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、 $n$ -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基、 $n$ -ペンチルオキシカルボニル基、 $n$ -ヘキシルオキシカルボニル基、 $n$ -ヘプチルオキシカルボニル基、 $n$ -オクチルオキシカルボニル基、 $n$ -デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4- $t$ -ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4- $t$ -ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4- $t$ -ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基からなる樹脂である。

樹脂(AII) において、一般式(3)で表される繰返し単位は 1 種以上存在することができる。

## 【0034】

## [0033]

{In general formula (3), as for  $n$  with 0 or 1, as for  $A$  the hydrocarbon group of univalent of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~10 or halogenated hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10 is shown,  $X$  shows acid rupture property basis. }

In general formula (3), as hydrocarbon group of univalent of halogen atom, carbon number 1~10 of  $A$  or halogenated hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10 and acid rupture property basis of  $X$ , was illustrated for example aforementioned General Formula (1) and concerning the General Formula (2) those which are similar to basis which can be listed.

resin (AII) as, acid rupture property basis of  $X$  General Formula (1) and with the resin where basis which is listed concerning acid rupture property basis in General Formula (2) - ( $\text{CH}_2$ ) <sub>$i$</sub>  resin which consists of  $\text{COOR}^1$  is desirable, furthermore acid rupture property basis of preferably  $X$  basis consists of -COOR<sup>1</sup>, acid rupture property basis of particularly preferably  $X$ , methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group,  $n$ - propoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group,  $n$ - butoxy carbonyl group, 2-methyl propoxy carbonyl group, 1- methyl propoxy carbonyl group,  $t$ -butoxycarbonyl group,  $n$ - pentyloxy carbonyl group and  $n$ - hexyloxy carbonyl group,  $n$ - heptyloxy carbonyl group,  $n$ - octyloxy carbonyl group and  $n$ - decyloxy carbonyl group, cyclopentyl oxycarbonyl group, cyclohexyloxy carbonyl group, 4 - $t$ -butyl cyclohexyloxy it is a resin which consists of carbonyl group and cycloheptyl oxycarbonyl group, cyclooctyl oxycarbonyl group or other (cyclo) alkoxy carbonyl group; phenoxy carbonyl group, 4- $t$ -butyl phenoxy carbonyl group, 1- naphthyloxy carbonyl group or other aryloxy carbonyl group; benzyloxycarbonyl group, 4-  $t$ -butyl benzyloxycarbonyl group or other aralkyloxy carbonyl group.

In resin (AII), one kind or more it can exist repeat unit which is displayed with general formula (3).

## [0034]

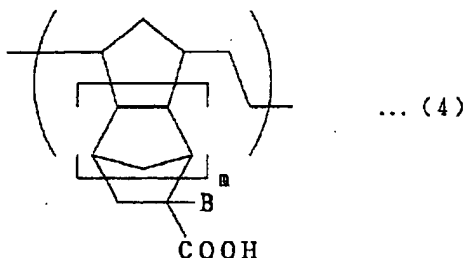
また、樹脂(AIII)は、下記一般式(3)で表される繰返し単位および下記一般式(4)で表される繰返し単位を含有するランダム共重合体である。

【0035】

【化 3】

【0036】

【化 4】



【0037】

【一般式(3)および一般式(4)において、n および m はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、A および B はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基または炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基を示し、X は酸開裂性基を示す。】

一般式(3)および一般式(4)において、A および B のハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基または炭素数 ~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基、並びに X の酸開裂性基としては、例えば、前記一般式(1)および一般式(2)について例示した基と同様のものを挙げるができる。

樹脂(AIII)としては、X の酸開裂性基が一般式(1)および一般式(2)における酸開裂性基について挙げた基-(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>COOR<sup>1</sup> からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくは X の酸開裂性基が基-COOR<sup>1</sup> からなる樹脂であり、特に好ましくは X の酸開裂性基が、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボ

In addition, resin (AIII) is random copolymer which contains repeat unit which is displayed with below-mentioned general formula (3) and repeat unit which is displayed with below-mentioned general formula (4).

【0035】

[Chemical Formula 3]

【0036】

[Chemical Formula 4]

【0037】

{general formula (3) and in general formula (4), as for n and m in respective independence with 0 or 1, as for A and B hydrocarbon group of univalent of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~10 or halogenated hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10 is shown in the respective independence, X shows acid rupture property basis. }

general formula (3) and in general formula (4), as hydrocarbon group of univalent of the halogen atom, carbon number 1~10 of A and B or halogenated hydrocarbon group, of univalent of carbon number ~10 and acid rupture property basis of X, was illustrated for example aforementioned General Formula (1) and concerning General Formula (2) those which are similar to basis which can be listed.

resin (AIII) as, acid rupture property basis of X General Formula (1) and with the resin where basis which is listed concerning acid rupture property basis in General Formula (2) - (CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub> resin which consists of <sub>i</sub> COOR<sup>1</sup> is desirable, furthermore acid rupture property basis of preferably X basis consists of -COOR<sup>1</sup>, acid rupture property basis of particularly preferably X, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, n-propoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, n-butoxy carbonyl group, 2-methyl propoxy carbonyl group, 1-methyl propoxy carbonyl group, t-butoxycarbonyl group, n-pentyloxy carbonyl group, n-hexyloxy carbonyl group and n-heptyl oxycarbonyl group, n-octyloxy carbonyl group, n-decyl oxycarbonyl group, cyclopentyl oxycarbonyl group, cyclohexyloxy carbonyl group, 4-t-butyl cyclohexyloxy it is a resin which consists of carbonyl group and cycloheptyl

ニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基;フェノキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基;ベンジルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基からなる樹脂である。

樹脂(AIII)における一般式(3)で表される繰返し単位と一般式(4)で表される繰返し単位とのモル比は、通常、20/80~95/5、好ましくは30/70~90/10である。

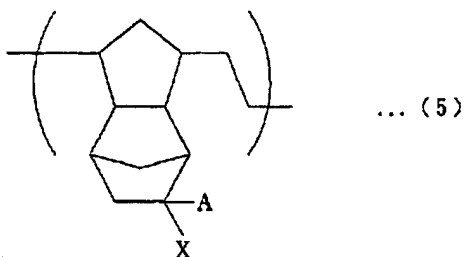
樹脂(AIII)において、一般式(3)で表される繰返し単位および一般式(4)で表される繰返し単位は、それぞれ1種以上存在することができる。

【0038】

また、樹脂(AIV)は、下記一般式(5)で表される繰返し単位および下記一般式(6)で表される繰返し単位を含有するランダム共重合体である。

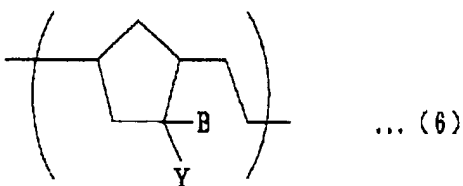
【0039】

【化5】



【0040】

【化6】



【0041】

〔一般式(5)および一般式(6)において、A および B はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基または炭素数1~10の1価のハロゲン化炭化水素基を示し、X および Y はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基、炭素

oxycarbonyl group, cyclooctyl oxycarbonyl group or other (cyclo) alkoxy carbonyl group; phenoxy carbonyl group, 4-*t*-butyl phenoxy carbonyl group, 1-naphthyloxy carbonyl group or other aryloxy carbonyl group; benzyloxycarbonyl group, 4-*t*-butyl benzyloxycarbonyl group or other aralkyloxy carbonyl group.

mole ratio of repeat unit which is displayed with general formula (3) in the resin (AIII) and repeat unit which is displayed with general formula (4), usually, 20/80 - 95/5, is preferably 30/70~90/10.

In resin (AIII), one kind or more it can exist repeat unit which is displayed with general formula (3) and repeat unit which is displayed with general formula (4), respectively.

【0038】

In addition, resin (AIV) is random copolymer which contains repeat unit which is displayed with below-mentioned general formula (5) and repeat unit which is displayed with below-mentioned general formula (6).

【0039】

[Chemical Formula 5]

【0040】

[Chemical Formula 6]

【0041】

{general formula (5) and in general formula (6), A and B shows hydrocarbon group of the univalent of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~10 or halogenated hydrocarbon group of univalent of carbon number 1~10 in the respective independence, X and Y shows halogenated hydrocarbon group or acid rupture property basis of univalent

数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基または酸開裂性基を示し、かつ X および Y のうち少なくとも一つは酸開裂性基である。]

一般式(5)および一般式(6)において、A、B、X および Y のハロゲン原子、炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基または炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基、並びに X および Y の酸開裂性基としては、例えば、前記一般式(1)および一般式(2)について例示した基と同様のものを挙げることができる。

樹脂(AIV)としては、X および Y の酸開裂性基が一般式(1)および一般式(2)における酸開裂性基について挙げた基 $-(CH_2)_i COOR^1$  からなる樹脂が好ましく、さらに好ましくは X および Y の酸開裂性基が基 $-COOR^1$  からなる樹脂であり、特に好ましくは X および Y の酸開裂性基が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基;フェノキシカルボニル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基;ベンジルオキシカルボニル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基からなる樹脂である。

樹脂(AIV)における一般式(5)で表される繰返し単位と一般式(6)で表される繰返し単位とのモル比は、通常、5/95~95/5、好ましくは10/90~90/10である。

樹脂(AIV)において、一般式(5)で表される繰返し単位および一般式(6)で表される繰返し単位は、それぞれ1種以上存在することができる。

【0042】

本発明における樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、5,000~300,000、好ましくは5,000~200,000、

of hydrocarbon group, carbon number 1~10 of univalent of hydrogen atom, halogen atom, carbon number 1~10 in respective independence, at same time inside at least one of X and Y is acid rupture property basis. }

general formula (5) and in general formula (6), as hydrocarbon group of univalent of the halogen atom, carbon number 1~10 of A, B, X and Y or halogenated hydrocarbon group, of univalent of carbon number 1~10 and acid rupture property basis of X and Y, was illustrated for example aforementioned General Formula (1) and concerning General Formula (2) those which are similar to basis which can be listed.

resin (AIV) as, acid rupture property basis of X and Y General Formula (1) and with the resin where basis which is listed concerning acid rupture property basis in General Formula (2) -  $(CH_2)_i COOR^1$  is desirable, furthermore acid rupture property basis of preferably X and Y basis consists of  $-COOR^1$ , acid rupture property basis of particularly preferably X and Y, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, n-propoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, n-butoxy carbonyl group, 2-methyl propoxy carbonyl group, 1-methyl propoxy carbonyl group, t-butoxycarbonyl group, n-pentyloxy carbonyl group and n-hexyloxy carbonyl group, n-heptyl oxycarbonyl group, n-octyloxy carbonyl group and n-decyl oxycarbonyl group, cyclopentyl oxycarbonyl group, cyclohexyloxy carbonyl group, 4-t-butyl cyclohexyloxy it is a resin which consists of carbonyl group and cycloheptyl oxycarbonyl group, cyclooctyl oxycarbonyl group or other (cyclo) alkoxy carbonyl group; phenoxy carbonyl group, 4-t-butyl phenoxy carbonyl group, 1-naphthyloxy carbonyl group or other aryloxy carbonyl group; benzyloxycarbonyl group, 4-t-butyl benzyloxycarbonyl group or other aralkyloxy carbonyl group.

mole ratio of repeat unit which is displayed with general formula (5) in the resin (AIV) and repeat unit which is displayed with general formula (6), usually, 5/95 - 95/5, is preferably 10/90~90/10.

In resin (AIV), one kind or more it can exist repeat unit which is displayed with general formula (5) and repeat unit which is displayed with general formula (6), respectively.

【0042】

average molecular weight based on polystyrene (Below, "Mw" with you say.), usually, 5,000 - 300,000, preferably 5,000~200,000, furthermore is the preferably 10,000~100,000 with gel permeation chromatography (GPC)

さらに好ましくは 10,000~100,000 である。

この場合、樹脂(A)の Mw が 5,000 未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、また 300,000 を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、本発明における樹脂(A)のガラス転移点は、好ましくは 80~180 deg C、さらに好ましくは 90~170 deg C の範囲にある。

この場合、樹脂(A)のガラス転移点が 80~180 deg C の範囲にあることにより、レジストとしての耐熱性、感度等が特に優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

#### 【0043】

さらに、本発明における樹脂(A)、好ましくは樹脂(AI)、特に好ましくは樹脂(AII)、樹脂(AIII)および樹脂(AIV)は、不純物が少ないほど好ましい。

この不純物は、主に各樹脂を製造する際に使用される触媒に由来するものであり、レジストとしての観点から特に考慮すべき不純物の例としては、フッ素、塩素、臭素等のハロゲンや、デミングの周期律表 IV 族、V 族、VI 族、VII 族および VIII 族の金属等を挙げることができる。

この場合、樹脂中の残留ハロゲンの含有量を 3ppm 以下、特に 2ppm 以下とし、また残留金属の含有量を 300ppb 以下、特に 100ppb 以下とすることが好ましく、さらに残留ハロゲンの含有量を 3ppm 以下、特に 2ppm 以下とし、かつ残留金属の含有量を 300ppb 以下、特に 100ppb 以下とすることが好ましい。

これらの不純物の含有量を前記値以下とすることにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性等に加え、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて半導体を製造する際の歩留り等がさらに改善される。

樹脂中の不純物を低減する方法としては、残留ハロゲンの場合、(a)樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出、(b)樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせや、(c)これらの方法で純水の代わりにアルカリ性水溶液あるいは酸性水溶液を使用する方法等を挙げることができる。

また、残留金属の場合は、前記(a)~(c)の方法と

of resin (A) in this invention.

In this case, Mw of resin (A) under 5,000, decreases, is a tendency where heat resistance as resist in addition when it exceeds 300,000, decreases is a tendency where developing behavior as resist.

In addition, as for glass transition temperature of resin (A) in this invention, preferably 80~180 deg C, furthermore there is a range of preferably 90~170 deg C.

In this case, etc especially is superior radiation-sensitive resin composition where heat resistance, sensitivity due to fact that glass transition temperature of resin (A) is a range of 80 - 180 deg C, as resist can be acquired.

Regarding to this invention, mixing alone or 2 kinds or more, you can use resin (A).

#### [0043]

Furthermore, resin in this invention (A), preferably resin (AI), particularly preferably resin (AII), resin (AIII) and resin (AIV), when impurity is little, is desirable.

This impurity, when producing each resin mainly, being something which derives in catalyst which is used, can list Periodic Table Group IV, Group V, Group VI, Group VII of fluorine, chlorine, bromine or other halogen and Deming and metal etc of Group VIII as example of impurity which especially it should consider from viewpoint as resist.

In this case, content of remains halogen in resin is designated as 3 ppm or less, especially 2 ppm or less, in addition content of the residual metal is designated as 300 ppb or less, especially 100 ppb or less, it is desirable densely, furthermore content of remains halogen is designated as 3 ppm or less, especially 2 ppm or less, at same time content of residual metal is designated as 300 ppb or less, especially 100 ppb or less, it is desirable densely.

When producing semiconductor in addition to sensitivity, resolution, process stability as resist by designating content of these impurity as aforementioned value or less, etc, making use of radiation-sensitive resin composition of this invention, yield rate etc furthermore is improved.

As method which decreases impurity in resin, in case of the remains halogen, with pure water of (a) resin solution combination with washing or liquid extraction and ultrafiltration, centrifugal separation or other physical purification method and (c) method etc which uses the alkaline aqueous solution or acidic water solution in place of pure water with these method can be listed with pure water of washing or liquid extraction and (b) resin solution.

In addition, in case of residual metal, treating description

同様の方法に加えて、(d)樹脂を、酸化、還元、配位子交換、対イオン交換等により処理して、樹脂中の残留金属の溶剤あるいは水への溶解性を著しく高めてから、前記(a)~(c)の方法で処理する方法等を挙げることができる。

これらの不純物を低減する処理は、樹脂を製造する重合後の適宜の段階で実施することができる。

【0044】

#### (B)酸発生剤

本発明において使用される(B)放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)および/または後述する酸開裂性添加剤中に存在する酸開裂性基を開裂させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

このような酸発生剤(B)としては、1 オニウム塩、2 ハロゲン含有化合物、3 ジアゾケトン化合物、4 スルホン化合物、5 スルホン酸化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤(B)の例としては、下記のことを挙げる事ができる。

##### 1 オニウム塩

オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。

好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘ

above (a) - in addition to method which is similar to method of (c), (d) resin, with oxidation, reduction, ligand exchange and counterion exchange etc, after raising solvent of residual metal in resin or solubility to the water considerably, description above (a) - you can list method etc which it treats with method of (c).

It can execute treatment which decreases these impurity, with the appropriate step after polymerizing which produces resin.

【0044】

#### (B) acid generator

Regarding to this invention, as for radiation-sensitive acid generator (Below, "acid generator (B)" with you say.) which generates acid due to lighting (Below, "Exposure" with you say.) of (B) radiation which is used, in action of the acid which occurs due to exposure, resin (A) and/or cision doing acid rupture property basis which exists in acid rupture property additive which it mentions later, the exposed part of result resist coating becomes ease of solubility in alkali development liquid, It is something which possesses action which forms resist pattern of positive type.

This kind of acid generator (B) as, 1 onium salt, 2 halogen containing compound, 3 diazo ketone compound, 4 sulfone compound, 5 sulfonic acid chemical compound etc can be listed.

As example of these acid generator (B), below-mentioned ones can be listed.

##### 1 onium salt

As onium salt, for example iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, diazonium salt and pyridinium salt etc can be listed.

As embodiment of desirable onium salt, diphenyl iodonium triflate, diphenyl iodonium pyrene sulfonate, diphenyl iodonium dodecylbenzene sulfonate, bis (4 -*t*-butyl phenyl) iodonium triflate, bis (4 -*t*-butyl phenyl) iodonium dodecylbenzene sulfonate, bis (4 -*t*-butyl phenyl) iodonium naphthalene sulfonate, bis (4 -*t*-butyl phenyl) iodonium hexafluoroantimonate, triphenyl sulfonium triflate, triphenyl sulfonium hexafluoroantimonate, triphenyl sulfonium naphthalene sulfonate, (hydroxyphenyl) benzene methyl sulfonium toluene sulfonate, 1- (naphthyl aceto methyl) thiolanium triflate, cyclohexyl methyl (2 -oxo cyclohexyl) sulfonium triflate, dicyclohexyl (2 -oxo cyclohexyl) sulfonium triflate, dimethyl (2 -oxo cyclohexyl) sulfonium triflate, dimethyl (4 -hydroxy naphthyl) sulfonium triflate, dimethyl (4 -hydroxy naphthyl) sulfonium tosylate, dimethyl (4 -hydroxy naphthyl) sulfonium dodecylbenzene sulfonate, dimethyl (4

キシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムトシレート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムナフタレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等を挙げることができる。

## 2 ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。

好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

## 3 ジアゾケトン化合物

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。

好ましいジアゾケトンの具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロベンゾフェノンの 1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの 1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

## 4 スルホン化合物

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の  $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

-hydroxy naphthyl ) sulfonium naphthalene sulfonate, diphenyl iodonium hexafluoroantimonate, triphenyl sulfonium camphor sulfonate, (4 -hydroxyphenyl ) benzyl methyl sulfonium toluene sulfonate etc can be listed.

## 2 halogen containing compound

As halogen containing compound, for example haloalkyl group-containing hydrocarbon compound, haloalkyl group-containing heterocyclic compound etc can be listed.

As embodiment of desirable halogen containing compound, phenyl-bis (trichloromethyl ) -s-triazine, methoxyphenyl-bis (trichloromethyl ) -s-triazine, naphthyl-bis (trichloromethyl ) -s-triazine or other (trichloromethyl ) -s-triazine derivative and, 1 and 1 -bis (4 -chlorophenyl ) - 2, 2 and 2-trichloroethane etc can be listed.

## 3 diazo ketone compound

As diazo ketone compound, for example 1, 3- diketo -2- diazo compound, diazo benzoquinone compound, diazo naphthoquinone compound etc can be listed.

As embodiment of desirable diazo ketone, 1 and 2 -naphthoquinone diazide-4- sulfonyl chloride, 1, 2- naphthoquinone diazide-5-sulfonyl chloride, 2,3,4, 4'-tetrahydro benzophenone 1 and 2 -naphthoquinone diazide-4- sulfonic acid ester or 1 and 2 -naphthoquinone diazide-5-sulfonic acid ester, 1,1, 1- tris (4 -hydroxyphenyl ) ethane 1 and 2 -naphthoquinone diazide-4- sulfonic acid ester or 1 and 2 -naphthoquinone diazide-5-sulfonic acid ester etc can be listed.

## 4 sulfone compound

As sulfone compound, for example;  $\beta$ - keto sulfone, the;  $\beta$ -sulfonyl sulfone and the;  $\alpha$  of these compound -diazo compound etc can be listed.

As embodiment of desirable sulfone compound, 4 -tris phenacyl sulfone, mesityl phenacyl sulfone, bis (phenyl sulfonyl ) methane etc can be listed.

## 5 スルホン酸化合物

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げるができる。

好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントリレート、ピロガロールのトリストリフレート、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[ 2.2.1 ]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフレート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等を挙げるができる。

これらの酸発生剤(B)のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、1-(ナフチルアセトメチル)チオラニウムトリフレート、4-ヒドロキシナフチルジメチルスルホニウムトリフレート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムトリフレート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[ 2.2.1 ]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフレート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等が好ましい。

本発明において、酸発生剤(B)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。

この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下し、また10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0045】

## 酸開裂性添加剤

樹脂(A)が、樹脂(AI)、樹脂(AII)、樹脂(AIII)および樹脂(AIV)のように、酸開裂性基を有する場合、酸の作用により開裂して、アルカリ現像液に対する親和性が向上する基を有する化合物(以下、「酸開裂性添加剤」という。)を配合することにより、化学増幅型ポジ型レジストとして

## 5 sulfonic acid chemical compounds

As sulfonic acid chemical compound, for example alkyl sulfonic acid ester, alkyl sulfonic acid imide, haloalkyl sulfonic acid ester, aryl sulfonic acid ester, imino sulfonate etc can be listed.

As embodiment of desirable sulfonic acid chemical compound, tris triflate, nitrobenzyl-9,10-diethoxy anthracene -2- sulfonate, trifluoromethane sulfonyl bicyclo [ 2.2.1 ] hepto-5-en-2, 3- di carbodiimide, N- hydroxy succinimide triflate, 1,8-naphthalenedicarboxylic acid imide triflate etc of benzoin tosylate, pyrogallol can be listed.

Among these acid generator (B), especially, diphenyl iodonium triflate, bis (4-tert-butyl phenyl) iodonium triflate, triphenyl sulfonium triflate, cyclohexyl methyl (2-oxo cyclohexyl) sulfonium triflate, dicyclohexyl (2-oxo cyclohexyl) sulfonium triflate, dimethyl (2-oxo cyclohexyl) sulfonium triflate, 1-(naphthyl aceto methyl) thiolanium triflate, 4- hydroxy naphthyl dimethyl sulfonium triflate, dimethyl (4-hydroxy naphthyl) sulfonium triflate, trifluoromethane sulfonyl bicyclo [ 2.2.1 ] hepto-5-en-2, 3- di carbodiimide, N- hydroxy succinimide triflate, 1,8-naphthalenedicarboxylic acid imide triflate etc is desirable.

Regarding to this invention, mixing alone or 2 kinds or more, you can use acid generator (B).

amount used of acid generator (B), usually, is 0.1 - 10 parts by weight, preferably 0.5~7 parts by weight from viewpoint which guarantees sensitivity and developing behavior as resist, resin (A) vis-a-vis 100 parts by weight.

In this case, amount used of acid generator (B) decreases, under 0.1 weightsections, sensitivity and developing behavior in addition when it exceeds 10 parts by weight, transparency for radiation decreasing, to be acquired resist pattern of rectangular is a tendency which becomes difficult.

【0045】

## acid rupture property additive

resin (A), resin (AI), resin (AII), resin (AIII) and like the resin (AIV), when it possesses acid rupture property basis, cision doing with the action of acid, contrast by combining compound (Below, "acid rupture property additive" with you say.) which possesses basis where affinity for alkali development liquid improves, as chemically amplifying type





タ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチル(メタ)アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチルメチル(メタ)アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/テトラシクロデカニル(メタ)アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/t-ブチル(メタ)アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート共重合体、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/イソボルニル(メタ)アクリレート共重合体;

3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレートの単重合体、

3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート共重合体、

3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、

3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチル(メタ)アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチルメチル(メタ)アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/テトラシクロデカニル(メタ)アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/t-ブチル(メタ)アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート共重合体、3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/イソボルニル(メタ)アクリレート共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレートの単重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチル(メタ)アクリレート共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/アダマンチルメチル(メタ)アクリレート

(meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/adamantyl (meth) acrylate copolymer、 tetrahydropyranyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/adamantyl methyl (meth) acrylate copolymer、 tetrahydropyranyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/tetra cyclodecanyl (meth) acrylate copolymer、 tetrahydropyranyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/t-butyl (meth) acrylate copolymer、 tetrahydropyranyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/3- oxo cyclohexyl (meth) acrylate copolymer、 tetrahydropyranyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/isobornyl (meth) acrylate copolymer; of tetrahydropyranyl (meth) acrylate

3-oxo cyclohexyl homopolymer、 of (meth) acrylate

3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate copolymer、

3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid copolymer、

3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid copolymer、 3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/adamantyl (meth) acrylate copolymer、 3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/adamantyl methyl (meth) acrylate copolymer、 3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/tetra cyclodecanyl (meth) acrylate copolymer、 3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/t-butyl (meth) acrylate copolymer、 3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/tetrahydropyranyl (meth) acrylate copolymer、 3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/isobornyl (meth) acrylate copolymer、 isobornyl (meth) acrylate homopolymer、 isobornyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate copolymer、 isobornyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid copolymer、 isobornyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid copolymer、 isobornyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/adamantyl (meth) acrylate copolymer、 isobornyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/adamantyl methyl (meth) acrylate copolymer、 isobornyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/tetra cyclodecanyl (meth) acrylate copolymer、 isobornyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/t-butyl (meth) acrylate copolymer、 isobornyl (meth)

共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/テトラシクロデカニル(メタ)アクリレート共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/t-ブチル(メタ)アクリレート共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート共重合体、イソボルニル(メタ)アクリレート/メチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/3-オキソシクロヘキシル(メタ)アクリレート共重合体等を挙げることができる。

これらの高分子化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0047】

また、酸開裂性添加剤のうち、低分子化合物の具体例としては、アダマンタンカルボン酸 t-ブチル、アダマンタンカルボン酸テトラヒドロピラニル、アダマンタンカルボン酸 3-オキソシクロヘキシル、アダマンタン酢酸 t-ブチル、アダマンタン酢酸テトラヒドロピラニル、アダマンタン酢酸 3-オキソシクロヘキシル; 1-ナフチル酢酸 t-ブチル、1-ナフチル酢酸テトラヒドロピラニル、1-ナフチル酢酸 3-オキソシクロヘキシル、2-ナフチル酢酸 t-ブチル、2-ナフチル酢酸テトラヒドロピラニル、2-ナフチル酢酸 3-オキソシクロヘキシル、1-ナフトイックアシド t-ブチル、1-ナフトイックアシドテトラヒドロピラニル、1-ナフトイックアシド 3-オキソシクロヘキシル、2-ナフトイックアシド t-ブチル、2-ナフトイックアシドテトラヒドロピラニル、2-ナフトイックアシド 3-オキソシクロヘキシル; コリック酸 t-ブチル、コリック酸テトラヒドロピラニル、コリック酸 3-オキソシクロヘキシル; 1-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン、2-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン、1,5-ビス(t-ブトキシカルボニルオキシ)ナフタレン、1-カルボ-t-ブトキシメトキシナフタレン、2-カルボ-t-ブトキシメトキシナフタレン、1,5-ビス(カルボ-t-ブトキシメトキシ)ナフタレン等を挙げることができる。

これらの低分子化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、本発明においては、酸開裂性添加剤として、高分子化合物と低分子化合物とを併用してもよい。

酸開裂性添加剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、200重量部以下、好ましくは5~150重量部である。

この場合、酸開裂性添加剤の配合量が200重量部を超えると、基板への接着性が低下する傾向がある。

acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/tetrahydropyranyl (meth) acrylate copolymer, isobornyl (meth) acrylate/methyl (meth) acrylate/ (meth) acrylic acid/3-oxo cyclohexyl (meth) acrylate copolymer etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these polymeric compound.

【0047】

In addition, adamantane carboxylic acid t-butyl, adamantane carboxylic acid tetrahydropyranyl, adamantane carboxylic acid 3-oxo cyclohexyl, adamantane t-butyl acetate, adamantane acetic acid tetrahydropyranyl, adamantane acetic acid 3-oxo cyclohexyl; 1-naphthylacetic acid t-butyl, 1-naphthylacetic acid tetrahydropyranyl, 1-naphthylacetic acid 3-oxo cyclohexyl, 2-naphthylacetic acid t-butyl and 2-naphthylacetic acid tetrahydropyranyl, 2-naphthylacetic acid 3-oxo cyclohexyl, 1-naphthyl acid t-butyl, 1-naphthyl acid tetrahydropyranyl, 1-naphthyl acid 3-oxo cyclohexyl, 2-naphthyl acid t-butyl, 2-naphthyl acid tetrahydropyranyl, 2-naphthyl acid 3-oxo cyclohexyl; coli つく acid t-butyl, coli つく acid tetrahydropyranyl, coli つく acid 3-oxo cyclohexyl; 1-t-butoxycarbonyl oxy naphthalene, 2-t-butoxycarbonyl oxy naphthalene, 1,5-bis (t-butoxycarbonyl oxy) naphthalene, 1-carbo-t-butoxy methoxy naphthalene, 2-carbo-t-butoxy methoxy naphthalene, 1,5-bis (carbo-t-butoxy methoxy) naphthalene etc can be listed among acid rupture property additive, as embodiment of low-molecular weight compound.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these low-molecular weight compound.

In addition, regarding to this invention, it is possible to jointly use the polymeric compound and low-molecular weight compound as acid rupture property additive.

blended amount of acid rupture property additive, usually, is 200 parts by weight or less, preferably 5~150 parts by weight resin (A) vis-a-vis 100 parts by weight.

In this case, when blended amount of acid rupture property additive exceeds 200 parts by weight, there is a tendency where adhesiveness to substrate decreases.

[0048]

また、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤(B)から発生する酸に対してルイス塩基として作用する化合物(以下、「ルイス塩基添加剤」という。)を配合することにより、レジストパターンの側壁の垂直性をより効果的に改善することができる。

このようなルイス塩基添加剤としては、例えば、含窒素塩基性化合物やその塩類、カルボン酸類、アルコール類等を挙げることができるが、含窒素塩基性化合物が好ましい。

前記含窒素塩基性化合物の具体例としては、トリエチルアミン、トリ n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ n-ブチルアミン、トリ n-ヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリフェニルアミン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピロリジン、ピペリジン等のアミン化合物;イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、チアベンダゾール等のイミダゾール化合物;ピリジン、2-メチルピリジン、4-エチルピリジン、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、アクリジン等のピリジン化合物;プリン、1,3,5-トリアジン、トリフェニル-1,3,5-トリアジン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ウラゾール等の他の含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

ルイス塩基添加剤の配合量は、酸発生剤(B)1モルに対して、通常、1モル以下、好ましくは0.05~1モルである。

この場合、ルイス塩基添加剤の配合量が1モルを超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。

[0049]

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、他の各種添加剤を配合することができる。

このような添加剤としては、例えば、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を挙げることができる。

前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン

[0048]

In addition, you can improve positive type radiation-sensitive resin composition of this invention, from perpendicularity of side wall of resist pattern in effective by combining compound (Below, "Louis base additive " with you say. ) which operates as Louis base vis-a-vis acid which occurs from acid generator (B ).

As this kind of Louis base additive, for example nitrogen-containing basic compound and its salt, carboxylic acid and the alcohols etc can be listed, but nitrogen-containing basic compound is desirable.

As embodiment of aforementioned nitrogen-containing basic compound, triethylamine, tri n- propyl amine, tri isopropyl amine, tri n- butylamine, tri n- hexyl amine, triethanolamine, triphenyl amine, aniline, N, N- dimethyl aniline and 2-methylaniline, 3- methylaniline, 4- methylaniline, 4- nitroaniline, 1- naphthyl amine, 2- naphthyl amine, diphenylamine, ethylenediamine, tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, pyrrolidine, piperidine or other amine compound; imidazole, 4- methyl imidazole, 4- methyl -2- phenyl imidazole, thiabendazole or other imidazole compound; pyridine, 2- methylpyridine, 4- ethylpyridine, 2- hydroxypyridine, 4- hydroxypyridine, 2- phenyl pyridine, 4- phenyl pyridine, nicotinic acid, nicotinic acid amide, quinoline, acridine or other pyridine compound; purine, 1,3,5-triazine, triphenyl-1,3,5-triazine, 1,2, 3- triazole, 1,2, 4- triazole, urazol or other other nitrogen-containing heterocyclic compound etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these nitrogen-containing basic compound.

blended amount of Louis base additive, usually, is 1 mole or less, preferably 0.05~1 mole acid generator (B ) vis-a-vis 1 mole.

In this case, when blended amount of Louis base additive exceeds 1 mole, decreases there is a tendency where sensitivity as resist.

[0049]

Furthermore, according to need, other various additives can be combined in radiation-sensitive resin composition of the this invention.

As this kind of additive, surfactant which shows action which improves for example coating property, developing behavior etc can be listed.

As aforementioned surfactant, for example polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, other than

ステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業製)、ポリフローNo.75,同No.95(共栄社油脂化学工業製)、エフトップEF301,同EF303,同EF352(トーケムプロダクツ製)、メガファックス F171,同 F173(大日本インキ化学工業製)、フロラード FC430,同 FC431(住友スリーエム製)、アサヒガード AG710,サーフロン S-382,同 SC-101,同 SC-102,同 SC-103,同 SC-104,同 SC-105,同 SC-106(旭硝子製)等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂(A)、酸発生剤(B)および酸開裂性添加剤の合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

また、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

#### 【0050】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂(A)および酸発生剤(B)を必須の構成成分とし、必要に応じて酸開裂性添加剤、ルイス塩基添加剤あるいは他の添加剤を含有するが、かかる感放射線性樹脂組成物は、特に、化学増幅型ポジ型レジストとして有用である。

前記化学増幅型ポジ型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)および/または酸開裂性添加剤中の酸開裂性基が、例えば、(ト)アルコキシカルボニル基が開裂してカルボキシル基に変換される反応、(チ)アルキルカルボニルオキシ基が開裂して水酸基に変換される反応、(リ)シアノ基が開裂してカルボキシル基に変換される反応、(ヌ)酸無水物基が開裂してカルボキシル基に変換される反応等を生じ、その結果レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

#### 【0051】

##### 組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、例えば5~50重

polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene octyl phenyl ether, polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyethylene glycol dilaurate, polyethylene glycol distearate or other nonionic surfactant, with following tradename, KP341 (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make), poly flow No.75, same No.95 (Kyo-eisha Chemical Co. Ltd. (DB 69-145-1389) make), F Top EF301, same EF303, same EF352 (Tohkem Products Corporation (DB 69-104-6825) make), Megafax F171, same F173 (Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make), Fluorad FC430, same FC431 (Sumitomo 3M Limited (DB 69-059-9717) make), Asahi Guard AG710, Surfron S-382, same SC-101, same SC-102, same SC-103, same SC-104, same SC-105, same SC-106 (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) make) etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these surfactant.

blended amount of surfactant, usually, is 2 parts by weight or less resin (A), acid generator (B) and vis-a-vis total 100 parts by weight of acid rupture property additive.

In addition, antihalation medicine and adhesion aid, storage stabilizer, foam inhibitor etc can be listed as the additive other than description above.

#### 【0050】

radiation-sensitive resin composition of this invention resin (A) and designates acid generator (B) as the necessary ingredient, contains according to need acid rupture property additive, Louis base additive or other additive, but this radiation-sensitive resin composition is useful especially, as chemically amplifying type positive resist.

Regarding aforementioned chemically amplifying type positive resist, in action of acid which occurs from acid generator (B) due to exposure, acid rupture property basis in resin (A) and/or acid rupture property additive doing, for example (jp7) alkoxy carbonyl group cision reaction and (jp8) alkyl carbonyl oxy group which are converted to carboxyl group doing, cision reaction and (jp9) cyano group which are converted to hydroxy group doing, cision reaction which is converted to carboxyl group, (jp10) acid anhydride group doing, cision reaction etc which is converted to carboxyl group it occurs, solubility for alkali development liquid of exposed part of result resist becomes high, said exposed part in alkali development liquid is melted and is removed, resist pattern of positive type is acquired.

#### 【0051】

##### Manufacturing composition solution

radiation-sensitive resin composition of this invention, in order concentration of total solid component, to become the

量%となるように、溶剤に溶解したのち、通常、例えば孔径  $0.2\mu\text{m}$  程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチル *n*-プロピルケトン、イソプロピルケトン、メチル *n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

これらの溶剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用される。

【0052】

for example 5~50 weight% at time of use, after melting in solvent, usually, is manufactured it filters with filter of for example hole diameter  $0.2\mu\text{m}$  extent with density, as composition solution.

for example *n*-propyl alcohol, isopropyl alcohol, *n*-butyl alcohol, *t*-butyl alcohol, cyclohexanol, ethylene glycol monomethyl ether, ethyleneglycol monoethyl ether, ethyleneglycol mono *n*-propyl ether, ethyleneglycol mono *n*-butyl ether, diethylene glycol dimethyl ether and diethylene glycol diethyl ether, diethylene glycol di-*n*-propyl ether, diethylene glycol di-*n*-butyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethyleneglycol monoethyl ether acetate, ethyleneglycol mono *n*-propyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono *n*-propyl ether acetate, toluene, xylene, methylethyl ketone, methyl *n*-propyl ketone, isopropyl ketone, methyl *n*-butyl ketone, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, cyclopentanone, cyclohexanone, 2-hydroxy methyl propionate, ethyl 2-hydroxypropanoate, ethyl 2-hydroxy-2-methylpropanoate, ethyl ethoxyacetate, ethyl hydroxyacetate, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, 3-methoxybutyl acetate, 3-methyl-3-methoxybutyl acetate, 3-methyl-3-methoxybutyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butanoate, ethylacetate, acetic acid *n*-propyl, *n*-butyl acetate, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, methyl 3-methoxypropanoate, ethyl 3-ethoxypropanoate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, *N*-methyl pyrrolidone, *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide, benzyl ethyl ether, dihexyl ether, diethylene glycol mono methylether, diethylene glycol monoethyl ether, acetonylacetone, isophorone, caproic acid, caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, diethyl maleate,  $\gamma$ -butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate etc can be listed as solvent which is used for manufacturing theaforementioned composition solution.

These solvent are used, mixing alone or 2 kinds or more.

【0052】

## レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予めプレベークを行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。

その際に使用される放射線としては、KrF エキシマレーザー(波長 248nm)あるいは ArF エキシマレーザー(波長 193nm)等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等の X 線、電子線等の荷電粒子線の如き各種放射線を使用することができるが、好ましくは KrF エキシマレーザーまたは ArF エキシマレーザー、特に好ましくは ArF エキシマレーザーが使用される。

本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「露光後ベーク」という。)を行うことが好ましい。

この露光後ベークにより、前記(ト)~(ヌ)等の反応が円滑に進行する。

露光後ベークの加熱条件は、組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200 deg C、好ましくは 50~170 deg C である。

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平 6-12452 号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平 5-188598 号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

本発明の感放射線性樹脂組成物を化学増幅型ポジ型レジストとして使用する際の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウン

## formation method of resist pattern

When forming resist pattern from radiation-sensitive resin composition of this invention, composition solution which is manufactured aforementioned way, after with spin coating, cast coating, roll coating or other appropriate coating means, formed resist coating by coating fabric doing on wafer or other group board which was covered with for example silicon wafer, aluminum, in order beforehand doing prebake, to form predetermined resist pattern from when, is exposed to said resist coating.

KrF excimer laser (wavelength 248 nm) or various radiation like ArF excimer laser (wavelength 193 nm) or other deep ultraviolet light, synchrotron radiation or other X-ray, electron beam or other charged particle beam can be used as radiation which is used for that occasion, but preferably KrF excimer laser or ArF excimer laser, particularly preferably ArF excimer laser is used.

Regarding to this invention, after exposing it does heat treatment (Below, "postexposure bake" with you say.), it is desirable densely.

Due to this postexposure bake, description above (jp7) - (jp10) or other reaction advances smoothly.

heating condition of postexposure bake changes with blend composition of composition, but usually, they are 30 - 200 deg C, preferably 50~170 deg C.

Regarding to this invention, in order to pull out latent capacity of radiation-sensitive resin composition to maximum limit, as disclosed in for example Japan Examined Patent Publication Hei 6-12452 disclosure etc, in order to prevent the basic impurity or other influence which it is possible also, in addition is included in environment atmosphere to form antireflective film of organic type or inorganic type on substrate which is used, as disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-188598 disclosure etc, It is possible also, or to provide protective film on resist coating, it is possible also to jointly use these technology.

Next, predetermined resist pattern is formed by developing resist coating which is exposed.

When radiation-sensitive resin composition of this invention using as chemically amplifying type positive resist, for example sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, silicic acid sodium, meta silicic acid sodium, ammonia water, ethylamine, n-propyl amine, diethylamine, di-n-propyl amine, triethylamine, methyl diethylamine, dimethyl ethylamine, triethanolamine, tetramethyl ammonium hydroxide, pyrrole, piperidine, choline, 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-7-undecene, 1,5-diazabicyclo-[4.3.0]-alkaline aqueous solution to

デセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

該アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。

この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、未露光部も現像液に溶解し、好ましくない。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶剤を添加することもできる。

前記有機溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチル-2-シクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶剤の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。

この場合、有機溶剤の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下し、露光部の現像残りが著しくなり、好ましくない。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

[0053]

#### 【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

which 5-nonene or other alkaline compound melt at least 1 kind is desirable as developer.

concentration of said alkaline aqueous solution, usually, is 10 weight % or less.

In this case, when concentration of alkaline aqueous solution exceeds 10 weight%, it melts also unexposed part in developer, is not desirable.

In addition, is possible also fact that for example organic solvent is added to the developer which consists of aforementioned alkaline aqueous solution.

As embodiment of aforementioned organic solvent, acetone, methylethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, 3-methyl-2-cyclopentanone, 2,6-dimethyl cyclohexanone or other ketones; methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, t-butyl alcohol, cyclopentanol, cyclohexanol, 1,4-hexanediol, 1,4-hexane dimethylol or other alcohols; tetrahydrofuran, dioxane or other ethers; ethylacetate, butyl acetate, isoamyl acetate or other esters; toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons and phenol, acetylacetone, dimethylformamide etc can be listed.

Mixing alone or 2 kinds or more, you can use these organic solvent.

As for amount used of organic solvent, 100 volume % or less are desirable vis-a-vis the alkaline aqueous solution.

In this case, when amount used of organic solvent exceeds 100 volume%, developing behavior decreases, developing residue of exposed part becomes considerable, is not desirable.

In addition, suitable amount also to add surfactant etc it is possible to the developer which consists of alkaline aqueous solution.

Furthermore, after developing with developer which consists of the alkaline aqueous solution, generally, washing with water, it dries.

[0053]

#### [Embodiment of the Invention]

Below, listing Working Example, furthermore you explain form of execution of this invention concretely.

However, this invention what is not something which is restricted in these Working Example.



実施例(但し、実施例 4 を除く。)および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw: 東ソー(株)製 GPC カラム(G2000HXL 2 本、G3000HXL 1 本、G4000HXL 1 本)を用い、流量 1.0ml/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 40 deg C の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

放射線透過率: 各樹脂溶液または組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートした乾燥膜厚 1.0  $\mu$ m のレジスト被膜について、波長 248nm あるいは波長 193nm における吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

エッチング速度: 各樹脂塗膜またはレジスト被膜に対して、ドライエッチング装置(日電アネルバ社製、DEM451)を用い、エッチングガスを  $\text{CF}_4$  とし、ガス流量 30sccm、圧力 5Pa、出力 100W の条件でドライエッチングを行い、エッチング速度を測定した。

エッチング速度の小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

基板接着性: 現像後、洗浄した 0.30  $\mu$ m ライン・アンド・スペースパターン(1L1S)のポジ型レジストパターンについて、走査型電子顕微鏡でパターンの接着具合を観察し、パターンの剥がれや浮き等の不具合が認められない場合を“良好”とし、これらの不具合が認められる場合を“不良”とした。

感度: 各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、110 deg C に保持したホットプレート上で 1 分間プレベークを行って、膜厚 0.6  $\mu$ m のレジスト被膜を形成した。

このレジスト被膜に、(株)ニコン製 ArF エキシマレーザー露光装置(レンズ開口数 0.50、露光波長 193nm)により、マスクパターンを介して露光した。

次いで、90 deg C に保持したホットプレート上で 1 分間露光後ベークを行ったのち、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25 deg C で 1 分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。

その際、0.35  $\mu$ m ライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

Working Example (However, Working Example 4 is excluded. ) and it did each measurement in Comparative Example & appraisal, in below-mentioned manner.

Mw: Tosoh Corporation (DB 69-057-1724 ) make making use of GPC column (G2000HXL 2, G3000HXL 1, G4000HXL 1 ), flow 1.0 ml/ amount, with the analysis condition of elution solvent tetrahydrofuran, column temperature 40 deg C, it measured due to gel permeation chromatography (GPC ) which designates monodisperse polystyrene as standard.

From absorbance in wavelength 248 nm or wavelength 193 nm radiation transmittance: each resin solution or the composition solution concerning resist coating of dry film thickness 1.0  $\mu$ m which spin coating is done on quartz glass, calculating radiation transmittance, it made measure of the transparency in deep ultraviolet light domain.

Vis-a-vis etching velocity: each resin coating or resist coating, making use of dry etching equipment (Anelva Corporation supplied, DEM 451 ), etching gas was designated as  $\text{CF}_4$ , dry etching was done with the condition of gas flow 30 sccm, pressure 5 Pa, output 100 W, etching velocity was measured.

When etching velocity it is small, it is superior in dry etching resistance, it means densely.

After substrate adhesiveness: developing, glueing condition of pattern was observed with scanning electron microscope concerning positive resist pattern of 0.30  $\mu$ m line-and-space pattern (1 L1S ) which were washed, peeling of pattern and case where it cannot recognize floating or other disadvantage were made " satisfactory ", case where it can recognize these disadvantage was designated as " deficiency ".

sensitivity: each composition solution on silicone wafer spin coating after doing, doing 1 minute prebake on hot plate which is kept in 110 deg C, it formed resist coating of the film thickness 0.6  $\mu$ m.

In this resist coating, through mask pattern Nikon Corporation (DN 69-055-0868 ) make with ArF excimer laser exposure device (lens numerical aperture 0.50, exposure wavelength 193 nm ), it exposed.

Next, after doing 1 minute postexposure bake on hot plate which is kept in 90 deg C, 1 minute you developed with 2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, water wash did, dried, formed positive resist pattern.

At that occasion, exposure dose which 1 -to-1 forms 0.35  $\mu$ m line-and-space pattern (1 L1S ) in linewidth was designated as optimum exposure dose, this optimum exposure dose was designated as sensitivity.

解像度:最適露光量で露光したときに解像される最小のポジ型レジストパターンの寸法を解像度とした。

現像性:感度の評価と同様にして形成したポジ型レジストパターンについて、現像後のスカムや現像残りの程度を、走査型電子顕微鏡にて観察した。

【0054】

#### 合成例 1

(1)8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]-3-ドデセンの合成

温度 180 deg C、圧力 3.5kg/cm<sup>2</sup>・G に保持した内容積 50 リットルの攪拌機付き反応容器に、定量ポンプを用いて、メチルメタクリレート、ジシクロペンタジエンおよび 5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [ 2.2.1 ]ヘプト-2-エンを、モル比 1:2.4(シクロペンタジエン単位換算):2.4 の割合で、反応容器内での反応原料の滞留時間が平均 8 時間となるように全供給速度を毎時 4kg とし、連続的に供給した。

また、重合禁止剤として p-メトキシフェノールをメチルメタクリレートに溶解して、反応原料の合計供給量に対し 300ppm(重量換算)の量で供給した。

反応中は、反応生成物を、毎時 4kg の速度で反応容器から抜き出して、圧力 300torr、温度 105 deg C に保持したフラッシュ蒸留塔に連続的に供給し、未反応原料の一部を分離した。

前記フラッシュ蒸留塔からの留出物を、充填材(商品名スルザーパッキング BX、住友重機(株)製の充填高さが濃縮部で 119cm、回収部で 102cm である塔径 3 インチの蒸留塔に連続的に供給して、塔頂圧力 5torr、還流比 1 で蒸留し、前記フラッシュ蒸留塔で分離できなかった未反応原料を、塔頂から回収し、塔底からは、下記式(9)で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エンを 67 重量%含有する溶液を回収した。

【0055】

【化 10】

When exposing with resolution: optimum exposure dose, dimension of minimum positive resist pattern which is dissected was designated as resolution.

scum after developing and extent of developing residue, were observed with scanning electron microscope concerning positive resist pattern which it formed in same way as appraisal of developing behavior: sensitivity.

【0054】

#### synthesis example 1

(1) 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ] - 3 -dodecene synthesis

methyl methacrylate, dicyclopentadiene and 5-methyl-5-methoxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1 ] hepto -2- en, in order mole ratio 1:2.4 (cyclopentadiene unit conversion): at 2.4 ratios, for residence time of reaction starting material inside reactor 8-hour to become even, was supplied to continuous with all supply rate as each hour 4 kg, in the mixer-equipped reactor of internal volume 50 liter which is kept in temperature 180 deg C、pressure 3.5 kg/cm<sup>2</sup>・G, making use of the metering pump.

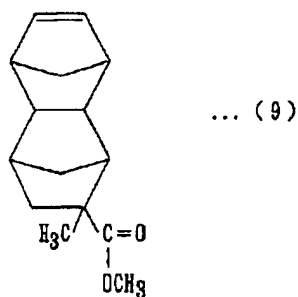
In addition, melting p-methoxyphenol in methyl methacrylate as polymerization inhibitor, it supplied at quantity of 300 ppm (weight conversion) vis-a-vis total supply amount of reaction starting material.

Extracting reaction product, from reactor with velocity of each hour 4 kg, the continuous it supplied while reacting, to flash distillation tower which you keep in pressure 300 torr、temperature 105 deg C, separated portion of unreacted raw materials.

distillate from aforementioned flash distillation tower, packed height of filler (tradename Sulzer packing BX、Sumitomo Heavy Industries Ltd. (DB 69-053-6396) make) being concentrating part, supplying to continuous in distillation column of column diameter 3 inch which is 102 cm with 119 cm、recovery part, to distill with column head pressure 5 torr、recycle ratio 1, the unreacted raw materials which cannot be separated with aforementioned flash distillation tower, recover from column top, from column bottom, 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetra cyclo where it is displayed with below-mentioned Formula (9) the solution which [ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en 67 weight% is contained it recovered.

【0055】

[Chemical Formula 10]



【0056】

## (2)重合

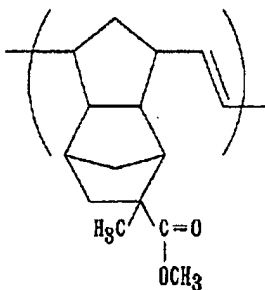
攪拌機、還流冷却器および三方コックを備えたセパラブルフラスコ内を窒素置換し、窒素気流下で、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 100 重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)33 重量部、トルエン 200 重量部を仕込み、80 deg C に加熱した。

次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度 1.5 モル/リットル)0.17 重量部と  $WCl_6$  のトルエン溶液(濃度 0.05 モル/リットル)1.0 重量部を加え、80 deg C で 3 時間攪拌して重合して、下記式で表される繰返し単位からなる樹脂(収率 67 重量%)の溶液を得た。

この樹脂を、樹脂(A-1)とする。

【0057】

【化 11】



【0058】

## (3)水素付加

オートクレーブに、樹脂(A-1)400 重量部と、水素付加触媒としてクロロヒドロカルボニルトリフェニルホスフィンルテニウム 0.075 重量部を添加し、水素ガス圧力 100 kg/cm<sup>2</sup>・G、温度 165 deg C の条件で、4 時間処理して、水素添加反応を行った。

【0056】

## (2) polymerization

nitrogen substitution it did inside separable flask which has mixer, reflux condenser and three-way cock, under nitrogen stream, 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetra cyclo [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodeca-3-en 100 parts by weight, 1-hexene (molecular weight regulator) inserted 33 parts by weight, toluene 200 parts by weight, heated to 80 deg C.

Next, 3 hours agitating with 80 deg C toluene solution of triethyl aluminum (concentration 1.5 mole/liter) 0.17 parts by weight and toluene solution of  $WCl_6$  (concentration 0.05 mole/liter) including 1.0 parts by weight as metathesis catalyst, polymerizing, it acquired solution of resin (yield 67 weight%) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned formula.

This resin is done, resin (A-1) with.

【0057】

[Chemical Formula 11]

【0058】

## (3) hydrogen addition

It added chloro hydro carbonyl triphenyl phosphine ruthenium 0.075 parts by weight to autoclave, resin (A-1) as 400 parts by weight and the hydrogen addition catalyst, with condition of hydrogen gas pressure 100 kg/cm<sup>2</sup> \* G, temperature 165 deg C, 4 hours treated, did hydrogenation reaction.

次いで、得られた反応溶液 400 重量部とトルエン 100 重量部を別の反応容器に仕込み、乳酸 0.71 重量部と水 1.15 重量部を添加して、60 deg C で 30 分間攪拌したのち、メチルアルコール 260 重量部を添加して、60 deg C でさらに 1 時間攪拌した。

その後、反応容器を室温まで冷却し、貧溶媒相(メチルアルコール相)と良溶媒相(樹脂溶液相)とに分離させたのち、貧溶媒相のみを抜き出した。

その後、抜き出したメチルアルコールの 4.5 重量%に相当するメチルアルコールと 55 重量%に相当するトルエンとを、反応容器に添加して、60 deg C で 1 時間攪拌した。

その後、再び室温まで冷却して、貧溶媒相と良溶媒相とに分離させ、貧溶媒相のみを抜き出した。

このメチルアルコールによる抽出操作を数回繰返したのち、良溶媒相を分離し、良溶媒相から溶媒を留去して、樹脂を回収した。

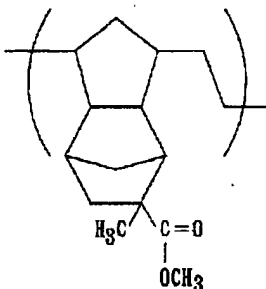
次いで、この樹脂をテトラヒドロフランに再溶解したのち、大量のメチルアルコールにより再凝固させ、凝固した樹脂を減圧下で乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、NMR スペクトルにより測定した水素付加率が 100%であり、下記式で表される繰返し単位からなり、Mw が 15,000 のランダム共合体であった。

この樹脂を、樹脂(AII-1)とする。

【0059】

【化 12】



【0060】

(4)加水分解

フラスコに、樹脂(AII-1) 100 重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル 200 重量部、蒸留水 100 重量部および水酸化カリウム 10 重量

Next, inserting reaction solution 400 parts by weight and toluene 100 parts by weight which are acquired in another reactor, adding lactic acid 0.71 part by weight and water 1.15 parts by weight, 30 min after agitating, adding methyl alcohol 260 parts by weight with 60 deg C, furthermore 1 hour it agitated with 60 deg C.

After that, reactor was cooled to room temperature, poor solvent phase (methyl alcohol phase) with the good solvent phase (resin solution phase) with after separating, only poor solvent phase was extracted.

After that, adding methyl alcohol which is suitable to 4.5 weight% of the methyl alcohol which is extracted and toluene which is suitable to 55 weight%, to reactor, 1 hour it agitated with 60 deg C.

After that, again cooling to room temperature, separating with into poor solvent phase and good solvent phase, it extracted only poor solvent phase.

several times after repeating extraction operation, it separated good solvent phase with this methyl alcohol, removed solvent from good solvent phase, resin recovered.

Next, re-clotting doing this resin redissolving after doing, with the methyl alcohol of large scale in tetrahydrofuran, drying resin which clotting it does under vacuum, it acquired purified resin.

This resin hydrogen addition ratio which was measured due to nmr spectrum 100%, consisted of repeat unit which is displayed with below-mentioned formula, Mw was random copolymer of 15,000.

This resin is done, resin (AII-1) with.

【0059】

【Chemical Formula 12】

【0060】

(4) hydrolysis

In flask, resin (AII-1) 100 parts by weight, propylene glycol monoethyl ether 200 parts by weight, distilled water 100 parts by weight and potassium hydroxide 10 parts by weight

部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、36 時間加水分解を行った。

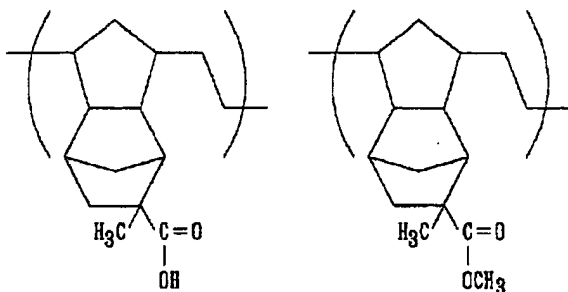
次いで、反応溶液を冷却したのち、水酸化カリウムに対して 1.1 当量のしゅう酸 2 水和物を溶解した水溶液中に滴下して、樹脂を凝固させた。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が 80%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIII-1)とする。

[0061]

【化 13】



[0062]

#### (5)保護基の導入

フラスコに、樹脂(AIII-1)100 重量部、乾燥テトラヒドロフラン 200 重量部、ジヒドロピラン 100 重量部および p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 2 重量部を仕込み、窒素雰囲気中室温で、36 時間攪拌した。

次いで、酢酸エチル 200 重量部と蒸留水 400 重量部を添加し、攪拌したのち、静置して、有機層を分離させた。

この有機層を数回水で洗浄したのち、テトラヒドロフランと過剰のジヒドロピランを留去し、真空中で乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピランエステル基によるエステル化率が 95%であり、下記式(10-1)~(10-3)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(10-1)/(10-2)/(10-3)=20/4/76 であり、Mw が 18,000 のランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIII-2)とする。

[0063]

【化 14】

were inserted, under reflux in nitrogen atmosphere, 36 hours hydrolysis were done.

Next, after cooling reaction solution, dripping in aqueous solution which melts the oxalic acid dihydrate of 1.1 equivalent vis-a-vis potassium hydroxide, clotting it did resin.

This resin hydrolysis ratio which was measured due to infrared absorption spectrum 80%, was the random copolymer which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (AIII-1) with.

[0061]

[Chemical Formula 13]

[0062]

#### Introduction of (5) protecting group

In flask, resin (AIII-1) you inserted 100 parts by weight, dry tetrahydrofuran 200 parts by weight, dihydropyran 100 parts by weight and p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 2 parts by weight, with room temperature in nitrogen atmosphere, 36 hours agitated.

Next, it added ethylacetate 200 parts by weight and distilled water 400 parts by weight, after agitating, standing doing, it separated organic layer.

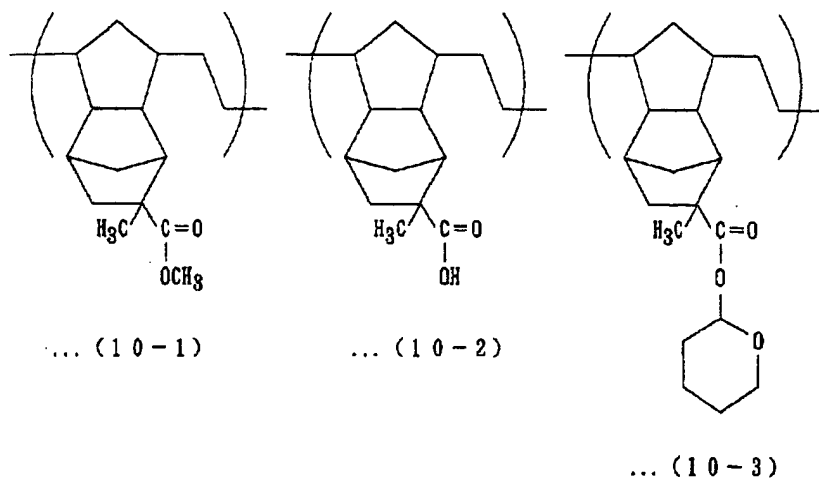
After washing this organic layer with several times water, dihydropyran of tetrahydrofuran and excess was removed, it dried under vacuum, acquired the purified resin.

This resin esterification ratio 95% with tetrahydropyranyl ester group which was measured due to the infrared absorption spectrum, below-mentioned formula (10-1) - consisted of repeat unit which is displayed with (10-3), mole ratio of each repeat unit, (10-1) / (10-2) / (10-3) with =20/4/76, Mw was random copolymer of 18,000.

This resin is done, resin (AIII-2) with.

[0063]

[Chemical Formula 14]



【0064】

## 合成例 2

## (1)重合

合成例 1 の(2)で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 60 重量部、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 40 重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)25 重量部、1,2-ジクロロエタン 400 重量部、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのクロロベンゼン溶液(濃度 1.5 モル/リットル)0.6 重量部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液(濃度 10.025 モル/リットル)4 重量部を仕込み、80 deg C で 3 時間開環共重合させた。

重合終了後、重合溶液に大量のメタノールを加えて共重合体を凝固させ、凝固した共重合体をろ別し、真空乾燥して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率 92 重量%)を得た。

この共重合体を、樹脂(A-2)とする。

【0065】

【化 15】

【0064】

## synthesis example 2

## (1) polymerization

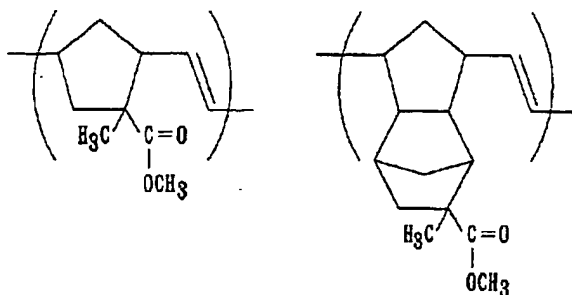
In separable flask which is used with (2) of synthesis example 1, under nitrogen stream, chlorobenzene solution of triethyl aluminum (concentration 1.5 mole/liter) 0.6 parts by weight and chlorobenzene solution of tungsten hexachloride (concentration 10.025 mole/liter) you inserted 4 parts by weight 5-methyl-5-methoxycarbonyl bicyclo[2.2.1]hepto-2-en 60 parts by weight, 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetra cyclo[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodeca-3-en 40 parts by weight, 1-hexene (molecular weight regulator) as 25 parts by weight, 1,2-dichloroethane 400 parts by weight, metathesis catalyst, 3 hours ring opening copolymerization did with 80 deg C.

After polymerization termination, clotting doing copolymer in polymerization solution including the methanol of large scale, it filtered copolymer which clotting is done, the vacuum drying did, it acquired random copolymer (yield 92 weight% ) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This copolymer is done, resin (A-2) with.

【0065】

【Chemical Formula 15】



【0066】

## (2) 水素付加

オートクレーブに、樹脂(A-2)100重量部と、水素付加触媒として活性炭に担持させたロジウム(ロジウム含有率 5 重量%)10 重量部を加えたのち、テトラヒドロフラン 2000 重量部に溶解し、水素圧を 150kg/cm<sup>2</sup> として、150 deg C で5時間水素添加反応を行った。

反応後、反応容器中の水素ガスを放出し、さらに反応溶液から水素添加触媒をろ別したのち、メタノールを加えて、水素添加樹脂を凝固させた。

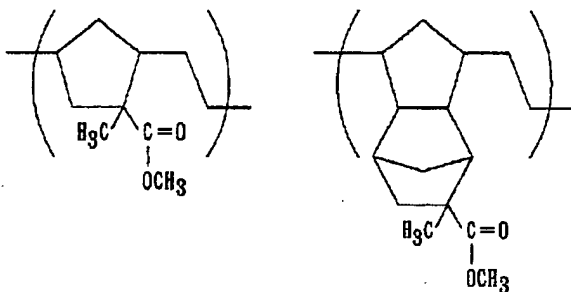
次いで、この樹脂をテトラヒドロフランに再溶解したのち、メタノールを加えて樹脂を再凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIV-1)とする。

【0067】

【化 16】



【0068】

## (3) 加水分解

[0066]

## (2) hydrogen addition

In autoclave, rhodium which is borne in activated carbon resin (A-2) as 100 parts by weight and hydrogen addition catalyst (rhodium-containing ratio 5 weight%) after adding 10 parts by weight, it melted in the tetrahydrofuran 2000 parts by weight, it did 5 hours hydrogenation reaction with 150 deg C with hydrogen pressure as 150 kg/cm<sup>2</sup>.

hydrogen gas after reacting and in reactor was discharged, hydrogenated resin clotting was done furthermore after filtering hydrogenation catalyst from reaction solution, including methanol.

Next, re-clotting doing resin this resin redissolving after doing, including methanol in tetrahydrofuran, it filtered resin which the clotting is done, vacuum drying did, acquired purified resin.

This resin hydrogen addition ratio which was measured due to infrared absorption spectrum and the nmr spectrum 100%, was random copolymer which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (AIV-1) with.

[0067]

[Chemical Formula 16]

[0068]

## (3) hydrolysis

オートクレーブ内で、樹脂(AIV-1) 100 重量部をテトラヒドロフラン 300 重量部に溶解し、さらに水 10 重量部、85 重量%水酸化カリウム 10 重量部を加えたのち、140 deg C で、8 時間加水分解反応を行った。

次いで、反応溶液を冷却し、しゅう酸二水和物の 10 重量%水溶液 200 重量部を加えて中和したのち、メチルイソブチルケトン 500 重量部により樹脂を抽出した。

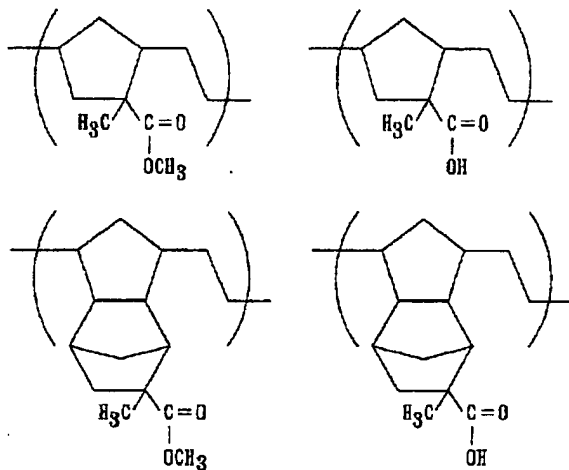
その後、樹脂溶液層を 2 回水洗したのち、n-ヘキサンに注いで樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が 70%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIII-3)とする。

【0069】

【化 17】



【0070】

#### (4)保護基の導入

フラスコ内で、樹脂(AIII-3)100 重量部を酢酸エチル 400 重量部に溶解し、さらに 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 50 重量部、反応触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 3 重量部を加えて、25 deg C で 8 時間反応を行った。

次いで、水を加えたのち水層を分離する操作を 3 回繰返して、酸成分を除去した。

得られた樹脂溶液を n-ヘキサンに注いで、樹脂

Inside autoclave, resin (AIV-1) 100 parts by weight were melted in tetrahydrofuran 300 parts by weight, furthermore after adding water 10 parts by weight, 85 weight% potassium hydroxide 10 parts by weight, with 140 deg C, 8 -hour hydrolysis reaction were done.

Next, reaction solution was cooled, resin was extracted after neutralizing including 10 weight% aqueous solution 200 parts by weight of oxalic acid dihydrate, with methyl isobutyl ketone 500 parts by weight.

After that, twice water wash after doing, pouring resin solution layer to n- hexane, the clotting doing resin, it filtered resin which clotting is done, vacuum drying did, acquired purified resin.

This resin hydrolysis ratio which was measured due to infrared absorption spectrum 70%, was the random copolymer which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (AIII-3) with.

【0069】

[Chemical Formula 17]

【0070】

#### Introduction of (4) protecting group

Inside flask, resin (AIII-3) it melted 100 parts by weight in ethylacetate 400 parts by weight, 8-hour it reacted with 25 deg C including p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 3 parts by weight furthermore as 3and 4 -dihydro-2H-pyran 50 parts by weight, reaction catalyst.

Next, after adding water, operation of separating water layer thrice over again, acid component was removed.

Pouring resin solution which it acquires to n- hexane, clotting



を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピラニルオキシカルボニル基によるエステル化率が85%であり、下記式(11-1)~(11-6)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(11-1)/(11-2)/(11-3)/(11-4)/(11-5)/(11-6)=20/6/39/21/11/3であり、Mw が 32,000 のランダム共重合体であった。

doing the resin, it filtered resin which clotting is done, vacuum drying did, acquired purified resin.

This resin esterification ratio 85% with tetrahydropyranyl oxycarbonyl group which was measured due to the infrared absorption spectrum, below-mentioned formula (11 - 1) - consisted of repeat unit which is displayed with (11 - 6), mole ratio of each repeat unit, (11 - 1) / (11 - 2) / (11 - 3) / (11 - 4) / (11 - 5) / (11 - 6) with = 20/6/39/21/11/3, Mw was random copolymer of 32,000.

この樹脂を、樹脂(AIII-4)とする。

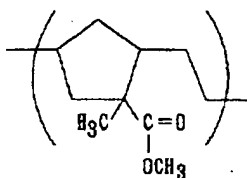
This resin is done, resin (AIII-4) with.

[0071]

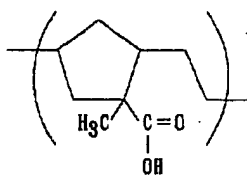
[0071]

[化 18]

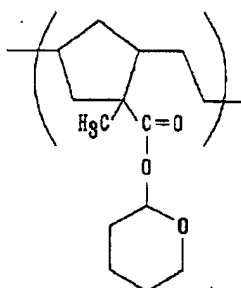
[Chemical Formula 18]



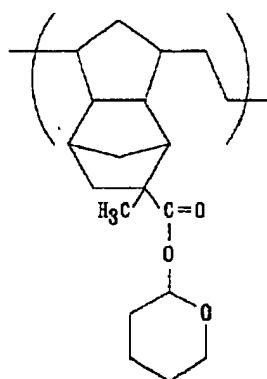
... (11-1)



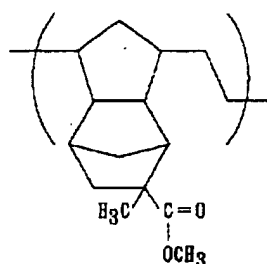
... (11-2)



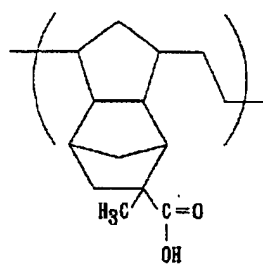
... (11-3)



... (11-4)



... (11-5)



... (11-6)

[0072]

[0072]

合成例 3

synthesis example 3

(1)重合

(1) polymerization

合成例 1 の(2)で用いたセパラブルフラスコに、窒素気流下で、5-メチル-5-*t*-ブトキシカルボニルピシクロ[ 2.2.1 ] ヘプト-2-エン 70 重量部と 8,9-ジカルボキシアンハイドライドテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン 30 重量部、1-ヘキ

In separable flask which is used with (2) of synthesis example 1, under nitrogen stream, *n*-hexane solution of diethyl aluminum chloride (concentration 10 weight%) 1.7 parts by weight and chlorobenzene solution of tungsten hexachloride (concentration 2 wt%) you inserted 1.8 parts by weight and 1

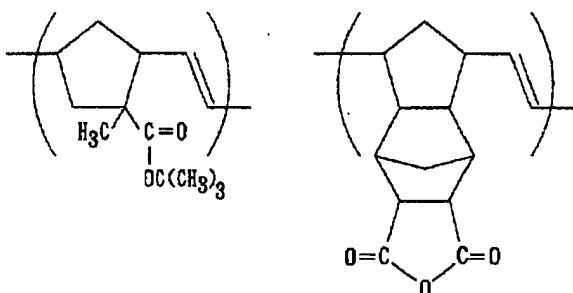
セン(分子量調節剤)20重量部、1,2-ジクロロエタン 400重量部、メタセシス触媒としてジエチルアルミニウムクロライドの *n*-ヘキサン溶液(濃度 10重量%)1.7重量部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液(濃度 2重量%)1.8重量部とパラアルデヒドの 1,2-ジクロロエタン溶液(濃度 10重量%)0.1重量部を仕込み、60 deg C で 7 時間開環共重合させた。

重合終了後、重合溶液に大量のメタノールを加えて共重合体を凝固させ、凝固した共重合体をろ別し、真空乾燥して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率 94 重量%)を得た。

この共重合体を、樹脂(A-3)とする。

[0073]

【化 19】



[0074]

(2)水素付加

樹脂(A-3)を、合成例 2 の(2)と同様にして、水素付加および精製処理を行った。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が 100%であり、下記式(12-1)~(12-2)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(12-1)/(12-2)=72/28であり、Mwが29,000のランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AII-2)とする。

[0075]

【化 20】

and 2-dichloroethane solution (concentration 10 weight%) 0.1 weight sections of the para aldehyde 5-methyl-5-t-butoxycarbonyl bicyclo [ 2.2.1] hepto -2- en 70 parts by weight and 8 and 9-dicarboxy anhydride tetra cyclo [ 4.4.0.1 <sup>2,5 .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en 30 parts by weight, 1- hexene (molecular weight regulator ) as 20 parts by weight, 1, 2- dichloroethane 400 parts by weight, metathesis catalyst, 7 hours ring opening copolymerization did with 60 deg C.

After polymerization termination, clotting doing copolymer in polymerization solution including the methanol of large scale, it filtered copolymer which clotting is done, the vacuum drying did, it acquired random copolymer (yield 94 weight%) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This copolymer is done, resin (A-3) with.

[0073]

[Chemical Formula 19]

[0074]

(2) hydrogen addition

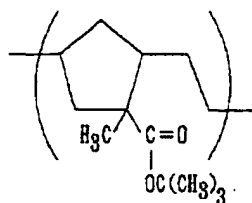
synthesis example 2 (2) with resin (A-3), to similar, hydrogen addition and purifying process were done.

This resin hydrogen addition ratio which was measured due to infrared absorption spectrum and the nmr spectrum 100%, below-mentioned formula (12 - 1) - consisted of repeat unit which is displayed with (12 - 2), mole ratio of each repeat unit, (12 - 1) / (12 - 2) with =72/28, Mw was random copolymer of 29,000.

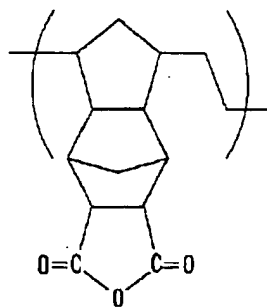
This resin is done, resin (AII-2) with.

[0075]

[Chemical Formula 20]



... (12-1)



... (12-2)

【0076】

合成例 4

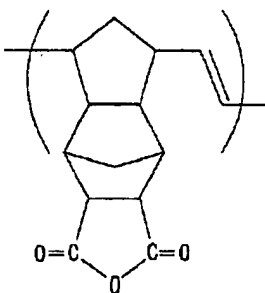
(1)重合

モノマーとして 5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 70 重量部と 8,9-ジカルボキシアニハイドライドテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 30 重量部、分子量調節剤として 1-ヘキセン 20 重量部を用いた以外は、合成例 2 の(1)と同様にして、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率 90 重量%)を得た。

この共重合体を、樹脂(A-4)とする。

【0077】

【化 21】



【0078】

(2)水素付加

樹脂(A-4)を、合成例 2 の(2)と同様にして、水素付加および精製処理を行った。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよび NMR スペクトルにより測定した水素付加率が 100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Mw が 27,000 のランダム共重合体であった。

【0076】

synthesis example 4

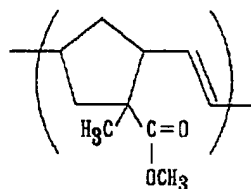
(1) polymerization

As monomer other than using 1-hexene 20 parts by weight, random copolymer (yield 90 weight%) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula the synthesis example 2 (1) with to similar, was acquired 5-methyl-5-methoxycarbonyl bicyclo[2.2.1]hepto-2-en 70 parts by weight and 8 and 9-dicarboxy anhydride tetra cyclo as [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodeca-3-en 30 parts by weight、molecular weight regulator.

This copolymer is done, resin (A-4) with.

【0077】

【Chemical Formula 21】



【0078】

(2) hydrogen addition

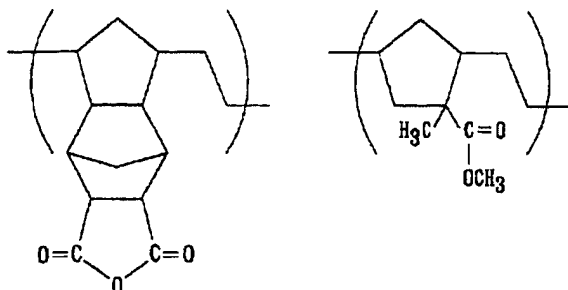
synthesis example 2 (2) with resin (A-4), to similar, hydrogen addition and purifying process were done.

This resin hydrogen addition ratio which was measured due to infrared absorption spectrum and the nmr spectrum 100%, consisted of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula, Mw was random copolymer of 27,000.

この樹脂を、樹脂(AII-3)とする。

【0079】

【化 22】



This resin is done, resin (AII-3 ) with.

【0079】

[Chemical Formula 22]

【0080】

### (3)加水分解

フラスコ内で、樹脂(AII-3)100 重量部をテトラヒドロフラン 200 重量部に溶解し、さらに水 100 重量部を加えたのち、還流下で 12 時間加水分解反応を行った。

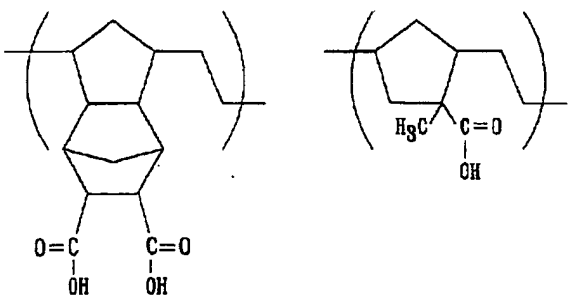
次いで、反応溶液からテトラヒドロフランと水を留去して、樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が 100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(A-5)とする。

【0081】

【化 23】



【0080】

### (3) hydrolysis

Inside flask, resin (AII-3 ) 100 parts by weight were melted in tetrahydrofuran 200 parts by weight, furthermore after adding water 100 parts by weight, 12 hours hydrolysis reaction were done under reflux.

Next, removing tetrahydrofuran and water from reaction solution, it acquired the resin.

This resin hydrolysis ratio which was measured due to infrared absorption spectrum 100%, was the random copolymer which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (A-5 ) with.

【0081】

[Chemical Formula 23]

【0082】

### (4)保護基の導入

フラスコ内で、樹脂(A-5)100 重量部を酢酸エチル 100 重量部に溶解し、さらに 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 50 重量部、反応触媒として p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 2.5 重量部を加えて、25

【0082】

### Introduction of (4) protecting group

Inside flask, resin (A-5 ) 100 parts by weight were melted in ethylacetate 100 parts by weight, 14 hours reactions were done with 25 deg C including p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 2.5 parts by weight furthermore as 3 and 4

deg C で 14 時間反応を行った。

次いで、水を加えたのち水層を分離する操作を 3 回繰返して、酸成分を除去した。

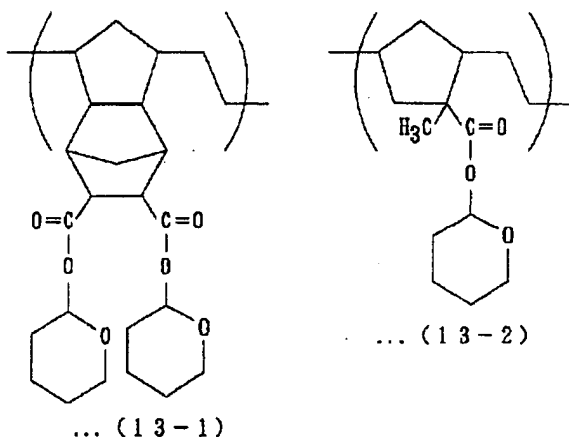
得られた樹脂溶液を n-ヘキサンに注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピラニルオキシカルボニル基によるエステル化率が 100% であり、下記式 (13-1)~(13-2) で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(13-1)/(13-2)=22/78 であり、Mw が 25,000 のランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AII-4) とする。

【0083】

【化 24】



【0084】

合成例 5

(1)重合

モノマーとして 8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 70 重量部と 5-メチル-5-フェノキシカルボニルビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 30 重量部、分子量調節剤として 1-ヘキセン 18 重量部を用いた以外は、合成例 2 の(1)と同様にして、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率 95 重量%)を得た。

この共重合体を、樹脂(A-6)とする。

【0085】

【化 25】

-dihydro-2H-pyran 50 parts by weight、 reaction catalyst.

Next, after adding water, operation of separating water layer thrice over again, acid component was removed.

Pouring resin solution which it acquires to n- hexane, clotting doing the resin, it filtered resin which clotting is done, vacuum drying did,acquired purified resin.

This resin esterification ratio 100% with tetrahydropyranyl oxycarbonyl group which was measured due to the infrared absorption spectrum , below-mentioned formula (13 - 1) - consisted of repeat unit which is displayed with (13 - 2), mole ratio of each repeat unit, (13 - 1) / with (13 - 2) = 22/78, Mw was random copolymer of 25,000.

This resin is done, resin (AII-4 ) with.

【0083】

[Chemical Formula 24]

【0084】

synthesis example 5

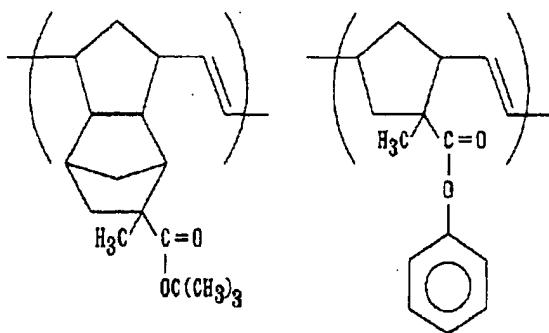
(1) polymerization

As monomer other than using 1 -hexene 18 parts by weight, random copolymer (yield 95 weight% ) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula the synthesis example 2 (1) with to similar, was acquired 8 -methyl-8-t-butoxycarbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en 70 parts by weight and 5-methyl-5-phenoxy carbonyl bicyclo as [ 2.2 . 1 ] hepto -2- en 30 parts by weight、 molecular weight regulator.

This copolymer is done, resin (A-6 ) with.

【0085】

[Chemical Formula 25]



【0086】

## (2)水素付加

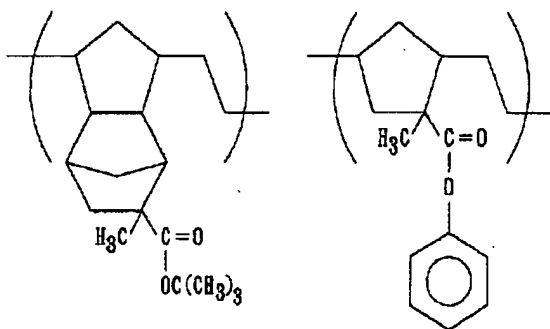
樹脂(A-6)を、合成例 2 の(2)と同様にして、水素付加および精製処理を行った。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が 100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIV-2) とする。

【0087】

【化 26】



【0088】

## (3)加水分解

フラスコ内で、樹脂(AIV-2) 100 重量部をテトラヒドロフラン 200 重量部に溶解し、さらに 2.38 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 50 重量部を加えたのち、還流下で 12 時間加水分解反応を行った。

次いで、反応溶液を冷却し、しゅう酸二水和物の 10 重量%水溶液 15 重量部を加えて中和したのち、酢酸エチル 400 重量部により樹脂を抽出した。

その後、樹脂溶液層を 3 回水洗したのち、樹脂

[0086]

## (2) hydrogen addition

synthesis example 2 (2) with resin (A-6), to similar, hydrogen addition and purifying process were done.

This resin hydrogen addition ratio which was measured due to infrared absorption spectrum and the nmr spectrum 100%, was random copolymer which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (AIV-2) with.

[0087]

[Chemical Formula 26]

[0088]

## (3) hydrolysis

Inside flask, resin (AIV-2) 100 parts by weight were melted in tetrahydrofuran 200 parts by weight, furthermore after adding 2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution 50 parts by weight, 12 hours hydrolysis reaction were done under the reflux.

Next, reaction solution was cooled, resin was extracted after neutralizing including 10 weight% aqueous solution 15 parts by weight of oxalic acid dihydrate, with ethylacetate 400 parts by weight.

After that, thrice water wash after doing resin solution layer,

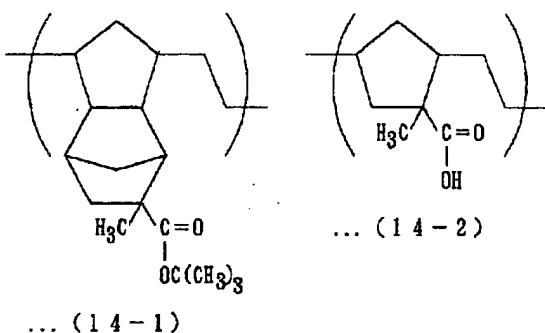
溶液を n-ヘキサンに注いで、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別し、真空乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、NMR スペクトルにより、フェノキシカルボニル基が定量的に加水分解したことが確認され、下記式(14-1)~(14-2)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(14-1)/(14-2)=18/82 であり、Mw が 31,000 のランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIII-5)とする。

【0089】

【化 27】



【0090】

合成例 6

(1)重合

合成例 1 の(2)で用いたセパابلフラスコに、窒素気流下で、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[ 2.2.1 ] ヘプト-2-エン 70 重量部、8-エチリデンテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,12</sup> ]ドデカ-3-エン 30 重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)15 重量部、1,2-ジクロロエタン 400 重量部、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのクロロベンゼン溶液(濃度 1.5 モル/リットル)0.6 重量部と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液(濃度 10.025 モル/リットル)4 重量部を仕込み、80 deg C で 3 時間開環共重合させた。

重合終了後、重合溶液に大量のメタノールを加えて共重合体を凝固させ、凝固した共重合体をろ別し、真空乾燥して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率 87 重量%)を得た。

この共重合体を、樹脂(A-7)とする。

【0091】

pouring resin solution to the n- hexane, clotting doing resin, it filtered resin which the clotting is done, vacuum drying did, acquired purified resin.

phenoxy carbonyl group hydrolysis did this resin, in quantitative with nmr spectrum , it was verified densely, below-mentioned formula (14 - 1) - it consisted of the repeat unit which is displayed with (14 - 2), mole ratio of each repeat unit, (14 - 1) /with (14 - 2) = 18/82, Mw was random copolymer of 31,000.

This resin is done, resin (AIII-5 ) with.

【0089】

[Chemical Formula 27]

【0090】

synthesis example 6

(1) polymerization

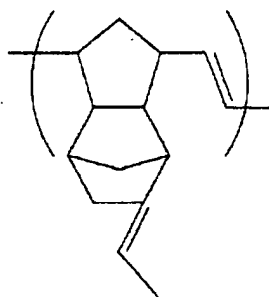
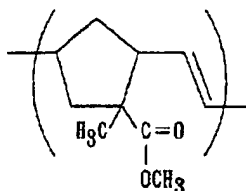
In separable flask which is used with (2) of synthesis example 1, under nitrogen stream, chlorobenzene solution of triethyl aluminum (concentration 1.5 mole/liter ) 0.6 parts by weight and chlorobenzene solution of tungsten hexachloride (concentration 10.025 mole/liter ) you inserted 4 parts by weight 5 -methyl-5-methoxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1 ] hepto -2- en 70 parts by weight, 8-ethylidene tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup>>2,5</sup>.1<sup>7,12</sup> ] dodeca-3- en 30 parts by weight, 1- hexene (molecular weight regulator ) as 15 parts by weight, 1, 2- dichloroethane 400 parts by weight, metathesis catalyst, 3 hours ring opening copolymerization did with 80 deg C.

After polymerization termination, clotting doing copolymer in polymerization solution including the methanol of large scale, it filtered copolymer which clotting is done, the vacuum drying did, it acquired random copolymer (yield 87 weight% ) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This copolymer is done, resin (A-7 ) with.

【0091】

【化 28】



[Chemical Formula 28]

【0092】

## (2) 水素付加

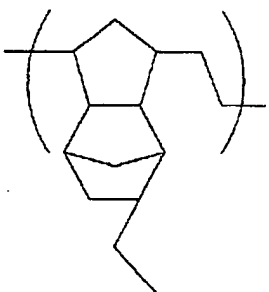
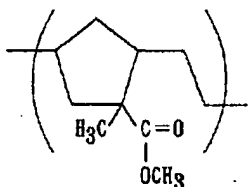
樹脂(A-7)を、合成例 2 の(2)と同様にして、水素付加および精製処理を行った。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AII-5) とする。

【0093】

【化 29】



【0092】

## (2) hydrogen addition

synthesis example 2 (2) with resin (A-7), to similar, hydrogen addition and purifying process were done.

This resin hydrogen addition ratio which was measured due to infrared absorption spectrum and the nmr spectrum 100%, was random copolymer which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (AII-5) with.

【0093】

[Chemical Formula 29]

【0094】

## (3) 加水分解および保護基の導入

樹脂(AII-5) を、合成例 2 の(3)と同様にして加水分解反応を行ったのち、合成例 2 の(4)と同様にしてエステル化反応を行った。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピラニル基によるエステル化率が70%であり、下記式(15-1)~(15-4)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(15-1)/(15-2)/(15-3)/(15-4)=21/19/45/15 であり、Mw が 33,000 のランダム共重合体であった。

【0094】

## (3) hydrolysis and introduction of protecting group

After doing hydrolysis reaction synthesis example 2 (3) with resin (AII-5), to similar, the esterification reaction was done synthesis example 2 (4) with to similar.

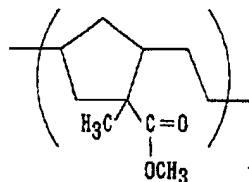
This resin esterification ratio 70% with tetrahydropyranyl group which was measured due to the infrared absorption spectrum, below-mentioned formula (15-1) - consisted of repeat unit which is displayed with (15-4), mole ratio of each repeat unit, (15-1)/(15-2)/(15-3)/(15-4) with= 21/19/45/15, Mw was random copolymer of 33,000.



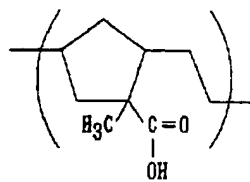
この樹脂を、樹脂(AIII-6)とする。

【0095】

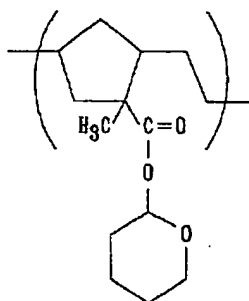
【化 30】



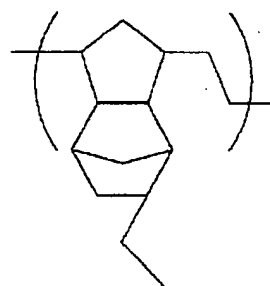
... (15-1)



... (15-2)



... (15-3)



... (15-4)

【0096】

合成例 7

(1)重合

合成例 2 の(1)で用いたセパابلフラスコに、窒素気流下で、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 216 重量部、無水マレイン酸 98 重量部、アゾビスイソブチロニトリル 16.4 重量部、テトラヒドロフラン 157 重量部を仕込み、80 deg Cで18時間共重合させた。

重合終了後、反応溶液を大量のメタノール中に注いで、共重合体を凝固させた。

次いで、凝固した共重合体をテトラヒドロフランに再溶解したのち、大量の n-ヘキサン中に注いで、共重合体を再度凝固させ、凝固した共重合体をろ別し、真空乾燥して、下記式で表される繰返し単位からなり、Mw が 4,500 の交互共重合体(収率 55 重量%)を得た。

この共重合体を、樹脂(AII-a)とする。

【0097】

【化 31】

This resin is done, resin (AIII-6) with.

[0095]

[Chemical Formula 30]

[0096]

synthesis example 7

(1) polymerization

In separable flask which is used with (1) of synthesis example 2, under nitrogen stream, 8-methyl-8-methoxycarbonyl tetra cyclo you inserted [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodeca-3-en 216 parts by weight, maleic anhydride 98 parts by weight, azobisisobutyronitrile 16.4 parts by weight, tetrahydrofuran 157 parts by weight, 18-hour copolymerized with 80 deg C.

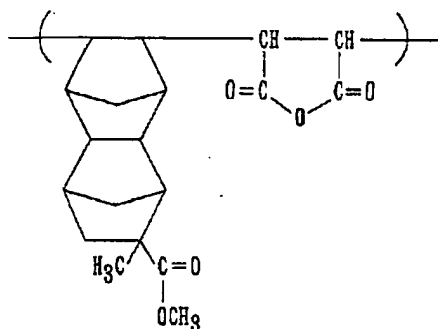
After polymerization termination, pouring reaction solution in methanol of large scale, the clotting it did copolymer.

Next, redissolving after doing, pouring copolymer which clotting is done in n-hexane of large scale in tetrahydrofuran, clotting doing copolymer for second time, it filtered copolymer which clotting is done, the vacuum drying did, it consisted of repeat unit which is displayed with below-mentioned formula, Mw acquired alternating copolymer (yield 55 weight%) of 4,500.

This copolymer is done, resin (AII-a) with.

[0097]

[Chemical Formula 31]



【0098】

## (2)加溶媒分解

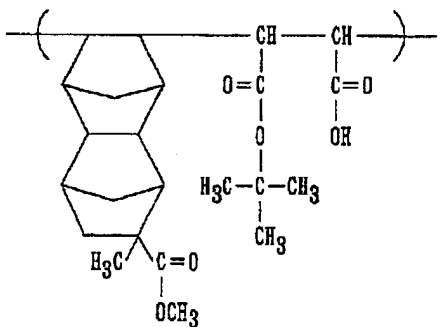
フラスコ内で、樹脂(AII-a) 100 重量部を、乾燥した *t*-ブチルアルコール 500 重量部に溶解したのち、窒素雰囲気下、還流下で12時間反応させることにより、樹脂中の酸無水物基を加溶媒分解させてハーフエステルに変換して、下記式で表される繰返し単位からなり、Mw が 5,400 の交互共重合体を得た。

この共重合体は、赤外吸収スペクトルおよび NMR スペクトルにより測定した結果、ハーフエステル化反応がほぼ定量的に進行していた。

この共重合体を、樹脂(AII-b) とする。

【0099】

【化 32】



【0100】

## 合成例 8

(1)5-*t*-ブトキシカルボニルビシクロ[ 2.2.1 ] ヘプト-2-エンおよび 8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エンの合成

内容積 2 リットルのオートクレーブに、*t*-ブチルアクリレート 256.3g、ジシクロペンタジエン 264.4g、トルエン 1040g を仕込み、170 deg C 以上の温度

【0098】

## (2) solvolysis

Inside flask, solvolysis doing acid anhydride group in resin resin (AII-a )after melting in *t*-butyl alcohol 500 parts by weight which dries 100 parts by weight, 12 hours by reacting under nitrogen atmosphere and under reflux, converting to half ester, it consisted of repeat unit which is displayed with below-mentioned formula, Mw acquired alternating copolymer of 5,400.

As for this copolymer, half esterification reaction was almost advancing result which was measured due to infrared absorption spectrum and nmr spectrum , to quantitative.

This copolymer is done, resin (AII-b ) with.

【0099】

【Chemical Formula 32】

【0100】

## synthesis example 8

(1) 5 -*t*-butoxycarbonyl bicyclo [ 2.2 . 1 ] hepto -2- en and 8 -*t*-butoxycarbonyl tetra cyclo synthesis of [ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en

*t*-butyl acrylate 256.3g、dicyclopentadiene 264.4g、toluene 1040g was inserted in autoclave of internal volume 2 liter, 5 hours、reactions were done with temperature of 170 deg C or

で5時間、反応を行った。

次いで、反応生成物を抜き出して、トルエンを留去したのち、蒸留塔を用い、8.0Torr、87 deg Cで蒸留して、純度99.9重量%の5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを250g得た。

また、同一の蒸留塔を用い、0.07Torr、97~102 deg Cで蒸留して、純度99.9重量%の8-t-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エンを100g得た。

## (2)重合

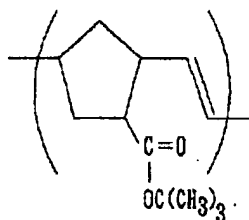
合成例1の(2)で用いたセパラルフラスコに、窒素気流下で、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)26重量部、トルエン80重量部を仕込み、80 deg Cに加熱した。

次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度0.123モル/リットル)5.4重量部とWCl<sub>6</sub>のトルエン溶液(濃度0.025モル/リットル)3.4重量部を加え、80 deg Cで3時間攪拌して重合して、下記式で表される繰返し単位からなる樹脂(収率60重量%)の溶液を得た。

この樹脂を、樹脂(A-10)とする。

[0101]

[化33]



[0102]

## (3)水素添加

樹脂(A-10)を、合成例1の(3)と同様にして、水素付加および精製処理を行って、NMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式で表される繰返し単位からなり、Mwが42,000の樹脂を得た。

この樹脂を、樹脂(AII-6)とする。

[0103]

[化34]

greater.

Next, extracting reaction product, after removing toluene, distilling with 8.0 Torr, 87 deg C making use of distillation column, 250 g it acquired 5-t-butoxycarbonyl bicyclo the[2.2.1]hepto-2-en of purity 99.9 weight%.

In addition, distilling with 0.07 Torr, 97~102 deg C making use of same distillation column, 100 g it acquired 8-t-butoxycarbonyl tetra cyclo [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodeca-3-en of purity 99.9 weight%.

## (2) polymerization

In separable flask which is used with (2) of synthesis example 1, under nitrogen stream, 5-t-butoxycarbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en 40 parts by weight, 1-hexene (molecular weight regulator) you inserted 26 parts by weight, toluene 80 parts by weight, heated to 80 deg C.

Next, 3 hours agitating with 80 deg C toluene solution of triethyl aluminum (concentration 0.123 mole/liter) 5.4 parts by weight and toluene solution of WCl<sub>6</sub> (concentration 0.025 mole/liter) including 3.4 parts by weight as metathesis catalyst, polymerizing, it acquired solution of resin (yield 60 weight%) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned formula.

This resin is done, resin (A-10) with.

[0101]

[Chemical Formula 33]

[0102]

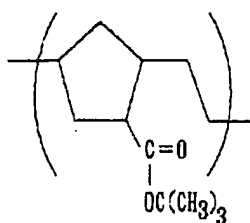
## (3) hydrogenated

synthesis example 1 (3) with resin (A-10), to similar, doing hydrogen addition and the purifying process, hydrogen addition ratio which it measured due to nmr spectrum 100%, it consisted of repeat unit which is displayed with below-mentioned formula, Mw acquired resin of 42,000.

This resin is done, resin (AII-6) with.

[0103]

[Chemical Formula 34]



【0104】

## (4)不純物の低減

樹脂(AII-6) のトルエン溶液を、トリエタノールアミンの 5 重量%水溶液と混合し、70 deg C で 12 時間攪拌したのち、静置分離させて、水層を除去した。

この操作を 10 回繰返したのち、3 回水洗した。

次いで、樹脂層からメチルアルコールにより樹脂を再凝固させ、凝固した樹脂をろ過し、乾燥した。

この樹脂を、樹脂(AII-6a) とする。

樹脂(AII-6a) は、残留タングステン、残留アルミニウムおよび残留ルテニウムそれぞれの含有量が 250ppb 以下であり、残留塩素の含有量が 50ppb 以下であった。

これに対して、樹脂(AII-6) は、残留タングステンの含有量が 6ppm であり、残留塩素の含有量が 10ppm であった。

樹脂(AII-6a) および樹脂(AII-6) の残留金属の含有量の定量は、各樹脂をマッフル炉で焼成して、灰化したのち、セイコー電子工業(株)製 SPS7700 誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて行った。

また、残留塩素の含有量の定量は、アルミニウム皿上に形成した各樹脂のフィルムについて、フィリップス社製蛍光 X 線装置 PW1404 型を用いて行った。

## (5)加水分解

フラスコに、樹脂(AII-6a) 100 重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル 200 重量部および 20 重量%硫酸 10 重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8 時間加水分解を行った。

次いで、反応溶液を冷却したのち、水 200 重量部および酢酸エチル 200 重量部を加えて、抽出操作を行った。

その後、水 200 重量部にて 3 回水洗したのち、大量の n-ヘキサン中に滴下して、樹脂を再凝固

【0104】

## Decrease of (4) impurity

It mixed toluene solution of resin (AII-6), with 5 weight% aqueous solution of triethanolamine, 12 hours after agitating, static separation it did with 70 deg C, removed the water layer.

10 times after repeating this operation, thrice water wash was done.

Next, re-clotting doing resin from resin layer with methyl alcohol, it filtered resin which clotting is done, dried.

This resin is done, resin (AII-6a) with.

As for resin (AII-6a), remains tungsten, remains aluminum and remains ruthenium respective content being 250 ppb or less, content of residual chlorine was 50 ppb or less.

Vis-a-vis this, as for resin (AII-6), content of remains tungsten being 6 ppm, content of residual chlorine was 10 ppm.

resin (AII-6a) and calcining each resin with muffle furnace, it did quantification of content of residual metal of resin (AII-6), ashing after doing, the Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077) make making use of SPS 7700 inductively coupled plasma luminous spectrum analyzer.

In addition, it did quantification of content of residual chlorine, concerning film of each resin which was formed on aluminum plate, making use of Philips supplied fluorescence X-ray equipment PW140 type 4.

## (5) hydrolysis

In flask, resin (AII-6a) 100 parts by weight, propylene glycol monoethyl ether 200 parts by weight and 20 weight% sulfuric acid 10 parts by weight were inserted, under reflux in nitrogen atmosphere, 8 -hour hydrolysis were done.

Next, after cooling reaction solution, extraction operation was done including water 200 parts by weight and ethylacetate 200 parts by weight.

After that, thrice water wash after doing, dripping in n-hexane of large scale with water 200 parts by weight,

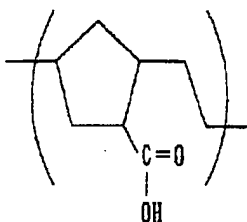
させ、凝固した樹脂を、減圧下で乾燥した。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した結果、加水分解反応が定量的に進行しており、下記式で表される繰返し単位からなる樹脂であった。

この樹脂を、樹脂(A-11)とする。

【0105】

【化 35】



【0106】

#### (6)保護基の導入

フラスコに、樹脂(A-11)100重量部、乾燥テトラヒドロフラン 200重量部、ジヒドロピラン 100重量部および p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 2重量部を仕込み、窒素雰囲気中室温で、48時間攪拌した。

次いで、酢酸エチル 200重量部と蒸留水 400重量部を添加し、攪拌したのち、静置して、有機層を分離させた。

この有機層を数回水で洗浄したのち、テトラヒドロフランと過剰のジヒドロピランを留去し、真空下で乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピランエステル基によるエステル化率が 98%であり、下記式(16-1)~(16-2)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(16-1)/(16-2)=2/98であり、Mwが25,000、ガラス転移点 が95 deg Cのランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIII-7)とする。

【0107】

【化 36】

re-doubt doing resin, it dried resin which clotting is done, under vacuum.

It was a resin which consists of repeat unit where as for this resin, hydrolysis reaction is advancing result which was measured due to infrared absorption spectrum, to quantitative, is displayed with below-mentioned formula.

This resin is done, resin (A-11) with.

【0105】

[Chemical Formula 35]

【0106】

#### Introduction of (6) protecting group

In flask, resin (A-11) you inserted 100 parts by weight, dry tetrahydrofuran 200 parts by weight, dihydropyran 100 parts by weight and p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 2 parts by weight, with room temperature in nitrogen atmosphere, 48-hour agitated.

Next, it added ethylacetate 200 parts by weight and distilled water 400 parts by weight, after agitating, standing doing, it separated organic layer.

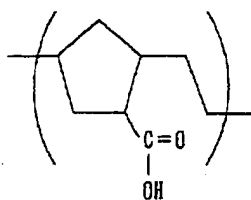
After washing this organic layer with several times water, dihydropyran of tetrahydrofuran and excess was removed, it dried under vacuum, acquired the purified resin.

This resin esterification ratio 98% with tetrahydropyranyl ester group which was measured due to the infrared absorption spectrum, below-mentioned formula (16-1) - consisted of repeat unit which is displayed with (16-2), mole ratio of each repeat unit, (16-1) / (16-2) with = 2/98, Mw 25,000, glass transition temperature was random copolymer of 95 deg C.

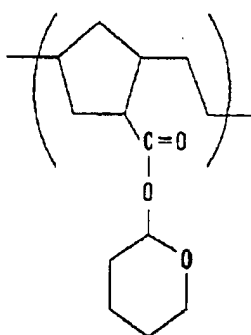
This resin is done, resin (AIII-7) with.

【0107】

[Chemical Formula 36]



(16-1)



(16-2)

【0108】

## 合成例 9

## (1)重合

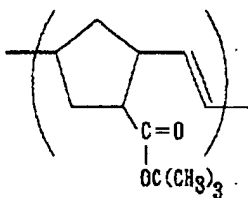
合成例 1 の(2)で用いたセパابلフラスコに、窒素気流下で、合成例 8 の(1)で得た 5-*t*-ブトキシカルボニルビスシクロ[ 2.2.1] ヘプト-2-エン 60 重量部と 8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[ 4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 20 重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)12 重量部、トルエン 160 重量部を仕込み、80 deg C に加熱した。

次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度 0.123 モル/リットル)15 重量部と  $WCl_6$  のトルエン溶液(濃度 0.025 モル/リットル)9.3 重量部を加え、80 deg C で 3 時間攪拌して重合して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率 50 重量%)の溶液を得た。

この樹脂を、樹脂(A-12)とする。

【0109】

【化 37】



【0110】

## (2)水素添加

[0108]

## synthesis example 9

## (1) polymerization

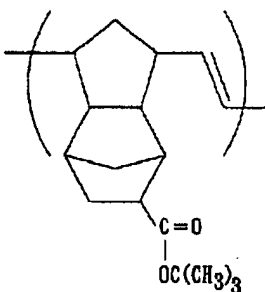
In separable flask which is used with (2) of synthesis example 1, under nitrogen stream, 5-*t*-butoxycarbonyl bicyclo where it acquires with (1) of synthesis example 8 [ 2.2 . 1] hepto -2- en 60 parts by weight and 8-*t*-butoxycarbonyl tetra cyclo [ 4.4.0.1<sup><sup>2,5</sup> .1<sup>7,10</sup> ] dodeca-3- en 20 parts by weight, 1- hexene (molecular weight regulator ) you inserted 12 parts by weight, toluene 160 parts by weight , heated to 80 deg C.

Next, 3 hours agitating with 80 deg C toluene solution of triethyl aluminum (concentration 0.1 23 mole/liter ) 15 parts by weight and toluene solution of  $WCl_6$  (concentration 0.025 mole/liter ) including 9.3 parts by weight as metathesis catalyst, polymerizing, it acquired solution of random copolymer (yield 50 weight% ) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (A-12 ) with.

[0109]

[Chemical Formula 37]



[0110]

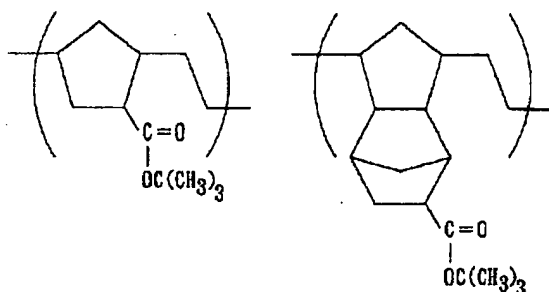
## (2) hydrogenated

樹脂(A-12)を、合成例 1 の(3)と同様にして、水素付加および精製処理を行って、NMR スペクトルにより測定した水素付加率が 100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Mw が 34,000 のランダム共重合体を得た。

この樹脂を、樹脂(AIV-3) とする。

【0111】

【化 38】



【0112】

(3)加水分解

フラスコに、樹脂(AIV-3) 100 重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル 200 重量部および 20 重量%硫酸 10 重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8 時間加水分解を行った。

次いで、反応溶液を冷却したのち、水 200 重量部および酢酸エチル 200 重量部を加えて、抽出操作を行った。

その後、水 200 重量部にて 3 回水洗したのち、大量の n-ヘキサン中に滴下して、樹脂を再凝縮させ、凝固した樹脂を、減圧下で乾燥した。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した結果、加水分解反応が定量的に進行しており、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(A-13)とする。

【0113】

【化 39】

synthesis example 1 (3) with resin (A-12), to similar, doing hydrogen addition and the purifying process, hydrogen addition ratio which it measured due to nmr spectrum 100%, it consisted of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula, Mw acquired random copolymer of 34,000.

This resin is done, resin (AIV-3) with.

【0111】

[Chemical Formula 38]

[0112]

(3) hydrolysis

In flask, resin (AIV-3) 100 parts by weight, propylene glycol monoethyl ether 200 parts by weight and 20 weight% sulfuric acid 10 parts by weight were inserted, under reflux in nitrogen atmosphere, 8-hour hydrolysis were done.

Next, after cooling reaction solution, extraction operation was done including water 200 parts by weight and ethylacetate 200 parts by weight.

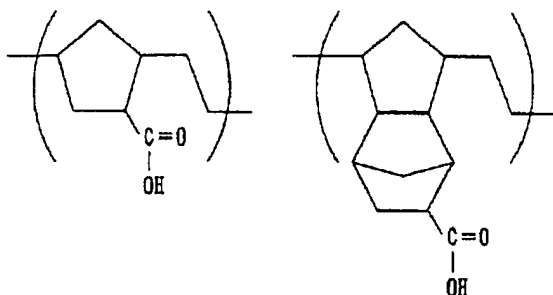
After that, thrice water wash after doing, dripping in n-hexane of large scale with water 200 parts by weight, re-doubt doing resin, it dried resin which clotting is done, under vacuum.

It was a random copolymer which consists of repeat unit where as for this resin, hydrolysis reaction is advancing result which was measured due to infrared absorption spectrum, to quantitative, is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (A-13) with.

【0113】

[Chemical Formula 39]



【0114】

## (4)保護基の導入

フラスコに、樹脂(A-13)100 重量部、乾燥テトラヒドロフラン 200 重量部、ジヒドロピラン 100 重量部および p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 2 重量部を仕込み、窒素雰囲気中 30 deg C で、48 時間撹拌した。

次いで、酢酸エチル 200 重量部と蒸留水 400 重量部を添加し、撹拌したのち、静置して、有機層を分離させた。

この有機層を数回水で洗浄したのち、テトラヒドロフランと過剰のジヒドロピランを留去し、真空中で乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピラニルエステル基によるエステル化率が 97%であり、下記式(17-1)~(17-4)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(17-1)/(17-2)/(17-3)/(17-4)=1/2/81/16 であり、Mw が 32,000 のランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIII-8)とする。

【0115】

【化 40】

【0114】

## Introduction of (4) protecting group

In flask, resin (A-13 ) you inserted 100 parts by weight, dry tetrahydrofuran 200 parts by weight, dihydropyran 100 parts by weight and p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 2 parts by weight , with 30 deg C in nitrogen atmosphere, 48 -hour agitated.

Next, it added ethylacetate 200 parts by weight and distilled water 400 parts by weight, after agitating, standing doing, it separated organic layer.

After washing this organic layer with several times water, dihydropyran of tetrahydrofuran and excess was removed, it dried under vacuum, acquired the purified resin.

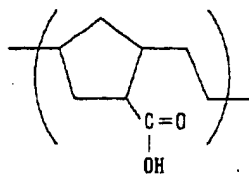
This resin esterification ratio 97% with tetrahydropyranyl ester group which was measured due to the infrared absorption spectrum , below-mentioned formula (17 - 1) - consisted of repeat unit which is displayed with (17 - 4), mole ratio of each repeat unit, (17 - 1) / (17 - 2) / (17 - 3) / (17 - 4) with= 1/2/81/16, Mw was random copolymer of 32,000.

This resin is done, resin (AIII-8 ) with.

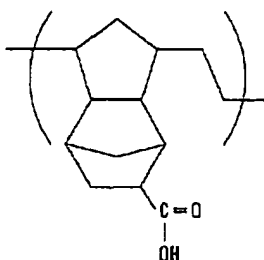
【0115】

[Chemical Formula 40]

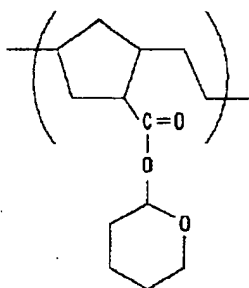




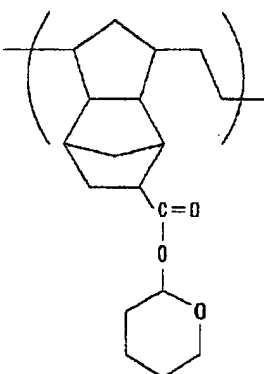
(17-1)



(17-2)



(17-3)



(17-4)

【0116】

合成例 10

(1)重合

合成例 1 の(2)で用いたセパابلフラスコに、窒素気流下で、合成例 8 の(1)で得た 5-*t*-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 34.3 重量部と 8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 45.7 重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)22 重量部、トルエン 160 重量部を仕込み、80 deg C に加熱した。

次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度 0.575 モル/リットル)4 重量部と  $WCl_6$  のトルエン溶液(濃度 0.025 モル/リットル)11.4 重量部を加え、80 deg C で 3 時間攪拌して重合して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率 65 重量%)の溶液を得た。

この樹脂を、樹脂(A-14)とする。

【0117】

【化 41】

【0116】

synthesis example 10

(1) polymerization

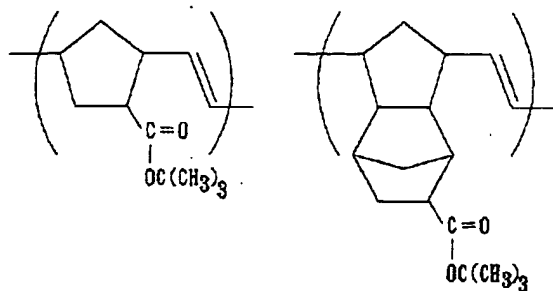
In separable flask which is used with (2) of synthesis example 1, under nitrogen stream, 5-*t*-butoxycarbonyl bicyclo where it acquires with (1) of synthesis example 8 [2.2.1] hepto-2-en 34.3 parts by weight and 8-*t*-butoxycarbonyl tetra cyclo [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodeca-3-en 45.7 parts by weight, 1-hexene (molecular weight regulator) you inserted 22 parts by weight, toluene 160 parts by weight, heated to 80 deg C.

Next, 3 hours agitating with 80 deg C toluene solution of triethyl aluminum (concentration 0.575 mole/liter) 4 parts by weight and toluene solution of  $WCl_6$  (concentration 0.025 mole/liter) including 11.4 parts by weight as metathesis catalyst, polymerizing, it acquired solution of random copolymer (yield 65 weight%) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (A-14) with.

【0117】

【Chemical Formula 41】



【0118】

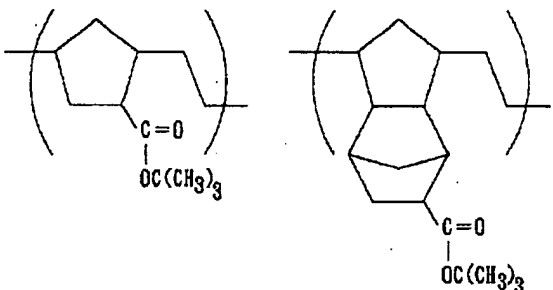
## (2)水素添加

樹脂(A-14)を、合成例 1 の(3)と同様にして、水素付加および精製処理を行って、NMR スペクトルにより測定した水素付加率が 100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなり、Mw が 28,000 のランダム共重合体を得た。

この樹脂を、樹脂(AIV-4) とする。

【0119】

【化 42】



【0120】

## (3)加水分解

フラスコに、樹脂(AIV-4) 100 重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル 200 重量部および 20 重量%硫酸 10 重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8 時間加水分解を行った。

次いで、反応溶液を冷却したのち、水 200 重量部および酢酸エチル 200 重量部を加えて、抽出操作を行った。

その後、水 200 重量部にて 3 回水洗したのち、大量の n-ヘキサン中に滴下して、樹脂を再凝個させ、凝固した樹脂を、減圧下で乾燥した。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した

[0118]

## (2) hydrogenated

synthesis example 1 (3) with resin (A-14), to similar, doing hydrogen addition and the purifying process, hydrogen addition ratio which it measured due to nmr spectrum 100%, it consisted of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula, Mw acquired random copolymer of 28,000.

This resin is done, resin (AIV-4) with.

[0119]

[Chemical Formula 42]

[0120]

## (3) hydrolysis

In flask, resin (AIV-4) 100 parts by weight, propylene glycol monoethyl ether 200 parts by weight and 20 weight% sulfuric acid 10 parts by weight were inserted, under reflux in nitrogen atmosphere, 8 -hour hydrolysis were done.

Next, after cooling reaction solution, extraction operation was done including water 200 parts by weight and ethylacetate 200 parts by weight.

After that, thrice water wash after doing, dripping in n-hexane of large scale with water 200 parts by weight, re-doubt doing resin, it dried resin which clotting is done, under vacuum.

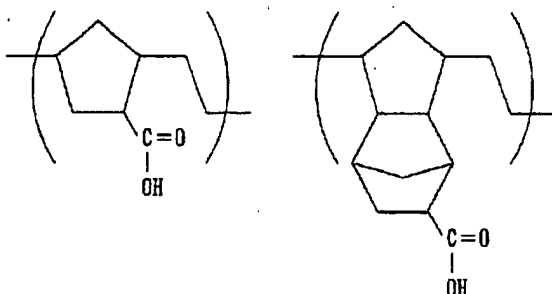
It was a random copolymer which consists of repeat unit

結果、加水分解反応が定量的に進行しており、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(A-15)とする。

[0121]

【化 43】



[0122]

#### (4)保護基の導入

フラスコに、樹脂(A-15)100重量部、乾燥テトラヒドロフラン 200重量部、ジヒドロピラン 100重量部および p-トルエンсульホン酸ピリジニウム塩 2重量部を仕込み、窒素雰囲気中 30 deg Cで、48時間撹拌した。

次いで、酢酸エチル 200重量部と蒸留水 400重量部を添加し、撹拌したのち、静置して、有機層を分離させた。

この有機層を数回水で洗浄したのち、テトラヒドロフランと過剰のジヒドロピランを留去し、真空下で乾燥して、精製樹脂を得た。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したテトラヒドロピランニルエステル基によるエステル化率が 98%であり、下記式(18-1)~(18-4)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、(18-1)/(18-2)/(18-3)/(18-4)=1/1/49/49であり、Mwが27,000のランダム共重合体であった。

この樹脂を、樹脂(AIII-9)とする。

[0123]

【化 44】

where as for this resin,hydrolysis reaction is advancing result which was measured due to infrared absorption spectrum ,to quantitative, is displayed with below-mentioned each formula.

This resin is done, resin (A-15 ) with.

[0121]

[Chemical Formula 43]

[0122]

#### Introduction of (4) protecting group

In flask, resin (A-15 ) you inserted 100 parts by weight、 dry tetrahydrofuran 200 parts by weight、 dihydropyran 100 parts by weight and p-toluenesulfonic acid pyridinium salt 2 parts by weight , with 30 deg C in nitrogen atmosphere, 48 -hour agitated.

Next, it added ethylacetate 200 parts by weight and distilled water 400 parts by weight, after agitating, standing doing, it separated organic layer.

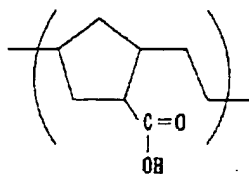
After washing this organic layer with several times water, dihydropyran of tetrahydrofuran and excess was removed, it dried under vacuum, acquired the purified resin.

This resin esterification ratio 98% with tetrahydropyranlyl ester group which was measured due to the infrared absorption spectrum , below-mentioned formula (18 - 1) - consisted of repeat unit which is displayed with (18 - 4), mole ratio of each repeat unit, (18 - 1) / (18 - 2) / (18 - 3) / (18 - 4) with= 1/1/49/49, Mw was random copolymer of 27,000.

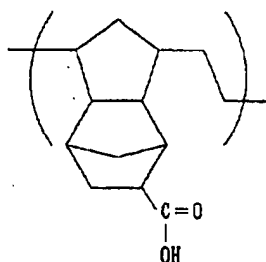
This resin is done, resin (AIII-9 ) with.

[0123]

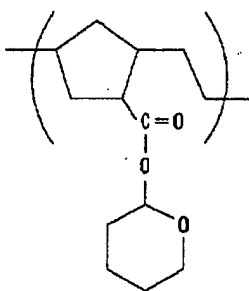
[Chemical Formula 44]



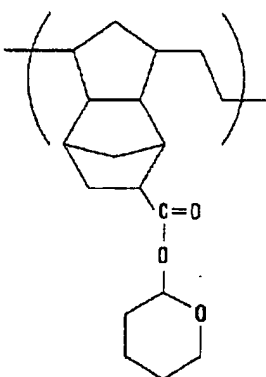
(18-1)



(18-2)



(18-3)



(18-4)

## 【0124】

## 合成例 11

## (1)重合

合成例 1 の(2)で用いたセパابلフラスコに、窒素気流下で、合成例 8 の(1)で得た 5-*t*-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 40 重量部と 8-*t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 20 重量部、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 20 重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)24 重量部、トルエン 160 重量部を仕込み、80 deg C に加熱した。

次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度 0.123 モル/リットル)15 重量部と  $WCl_6$  のトルエン溶液(濃度 0.025 モル/リットル)9.3 重量部を加え、80 deg C で 3 時間攪拌して重合して、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体(収率 70 重量%)の溶液を得た。

この樹脂を、樹脂(A-16)とする。

## 【0125】

## 【0124】

## synthesis example 11

## (1) polymerization

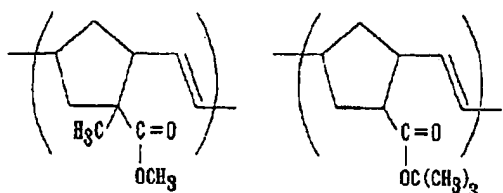
In separable flask which is used with (2) of synthesis example 1, under nitrogen stream, 5-*t*-butoxycarbonyl bicyclo where it acquires with (1) of synthesis example 8 [2.2.1] hepto-2-en 40 parts by weight and 8-*t*-butoxycarbonyl tetra cyclo [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] dodeca-3-en 20 parts by weight, 5-methyl-5-methoxycarbonyl bicyclo [2.2.1] hepto-2-en 20 parts by weight, 1-hexene (molecular weight regulator) you inserted 24 parts by weight, toluene 160 parts by weight, heated to 80 deg C.

Next, 3 hours agitating with 80 deg C toluene solution of triethyl aluminum (concentration 0.123 mole/liter) 15 parts by weight and toluene solution of  $WCl_6$  (concentration 0.025 mole/liter) including 9.3 parts by weight as metathesis catalyst, polymerizing, it acquired solution of random copolymer (yield 70 weight%) which consists of repeat unit which is displayed with below-mentioned each formula.

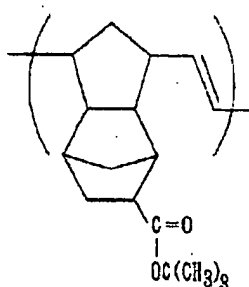
This resin is done, resin (A-16) with.

## 【0125】

## 【化 45】



## [Chemical Formula 45]



【0126】

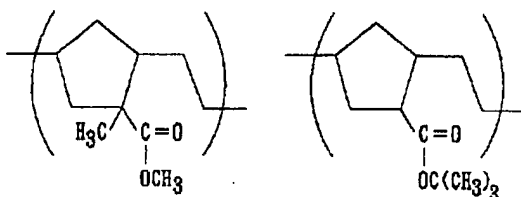
## (2) 水素添加

樹脂(A-16)を、合成例 1 の(3)と同様にして、水素付加および精製処理を行って、NMR スペクトルにより測定した水素付加率が 100%であり、下記各式で表される繰返し単位からなるランダム共重合体を得た。

この樹脂を、樹脂(AIV-5) とする。

【0127】

## 【化 46】



【0126】

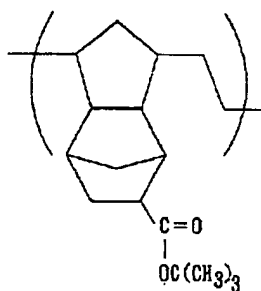
## (2) hydrogenated

synthesis example 1 (3) with resin (A-16), to similar, doing hydrogen addition and the purifying process, hydrogen addition ratio which it measured due to nmr spectrum 100%, itacquired random copolymer which consists of repeat unit which is displayed withbelow-mentioned each formula.

This resin is done, resin (AIV-5) with.

【0127】

## [Chemical Formula 46]



【0128】

## (3) 加水分解

フラスコに、樹脂(AIV-5) 100 重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル 200 重量部および 20 重量%硫酸 10 重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8 時間加水分解を行った。

次いで、反応溶液を冷却したのち、水 200 重量部および酢酸エチル 200 重量部を加えて、抽出操作を行った。

その後、水 200 重量部にて 3 回水洗したのち、大量の n-ヘキサン中に滴下して、樹脂を再凝個させ、凝固した樹脂を、減圧下で乾燥した。

この樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した

【0128】

## (3) hydrolysis

In flask, resin (AIV-5) 100 parts by weight, propylene glycol monoethyl ether 200 parts by weight and 20 weight% sulfuric acid 10 parts by weight were inserted, under reflux in nitrogen atmosphere, 8 -hour hydrolysis were done.

Next, after cooling reaction solution, extraction operation was done including water 200 parts by weight and ethylacetate 200 parts by weight.

After that, thrice water wash after doing, dripping in n-hexane of large scale with water 200 parts by weight, re-doubt doing resin, it dried resin which clotting is done, under vacuum.

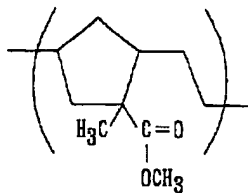
As for this resin, hydrolysis reaction was advancing result

結果、加水分解反応が定量的に進行しており、下記式(19-1)~(19-3)で表される繰返し単位からなり、各繰返し単位のモル比が、 $(19-1)/(19-2)/(19-3)=33/52/15$  であり、 $M_w$  が 32,000 のランダム共重合体であった。

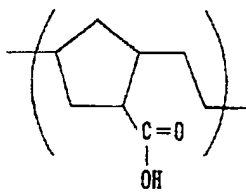
この樹脂を、樹脂(AIII-10)とする。

【0129】

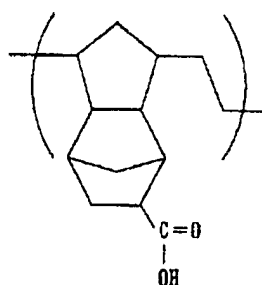
【化 47】



(19-1)



(19-2)



(19-3)

【0130】

【実施例】

実施例 1

合成例 1 で得た樹脂(AII-1)のテトラヒドロフラン溶液から形成した樹脂塗膜について、放射線透過率およびエッチング速度を測定した。

測定結果を、表 1 に示す。

【0131】

実施例 2

合成例 1 で得た樹脂(AIII-2)のテトラヒドロフラン溶液から形成した樹脂塗膜について、放射線透過率およびエッチング速度を測定した。

測定結果を、表 1 に示す。

【0132】

実施例 3

t-ブチルメタクリレート、メチルメタクリレートおよびメタクリル酸を、アゾイソブチロニトリルを重合開始剤とし、t-ドデシルメルカプタンを連鎖移動剤として、重合し、t-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸組成比が 40/50/10 で、 $M_w$  が 25,000 の共重合体を得た。

which was measured due to infrared absorption spectrum, to quantitative, below-mentioned formula (19-1) - consisted of repeat unit which is displayed with (19-3), mole ratio of each repeat unit, (19-1) / (19-2) / (19-3) with = 33/52/15,  $M_w$  was random copolymer of 32,000.

This resin is done, resin (AIII-10) with.

[0129]

[Chemical Formula 47]

[0130]

[Working Example(s)]

Working Example 1

radiation transmittance and etching velocity were measured concerning resin coating which was formed from tetrahydrofuran solution of resin (AII-1) which is acquired with the synthesis example 1.

measurement result, is shown in Table 1.

[0131]

Working Example 2

radiation transmittance and etching velocity were measured concerning resin coating which was formed from tetrahydrofuran solution of resin (AIII-2) which is acquired with the synthesis example 1.

measurement result, is shown in Table 1.

[0132]

Working Example 3

t-butyl methacrylate, methyl methacrylate and methacrylic acid, azoisobutyronitrile was designated as polymerization initiator, were polymerized with t-dodecyl mercaptan as chain transfer agent, t-butyl methacrylate/methyl methacrylate/methacrylic acid composition ratio was 40/50/10, the  $M_w$  acquired copolymer of 25,000.

この共重合体を、酸開裂性添加剤(C1)とする。

次いで、樹脂(AIII-2)50 重量部、酸開裂性添加剤(C1)50 重量部およびトリフェニルスルホニウムトリフレート(酸発生剤(B1))5 重量部を、2-ヘプタノンと 2-ヒドロキシプロピオン酸エチルとの 80:20(重量比)混合溶剤に溶解して、組成物溶液を調製した。

この溶液を、組成物溶液( $\alpha$ )とする。

組成物溶液( $\alpha$ )から形成したレジスト被膜について、放射線透過率およびエッチング速度を測定した。

測定結果を、表 1 に示す。

【0133】

比較例 1

実施例 3 で得た酸開裂性添加剤(C1)を 2-ヒドロキシプロピオン酸エチルに溶解した溶液から形成した樹脂塗膜について、エッチング速度を測定した。

測定結果を、表 1 に示す。

【0134】

比較例 2

Mw が 5,000 のクレゾールノボラック樹脂 100 重量部と、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの 1,2-キノンジアジド-5-スルホン酸エステル(酸発生剤(B2))25 重量部を、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルに溶解して、組成物溶液を調製した。

この溶液を、組成物溶液( $\beta$ 1)とする。

組成物溶液( $\beta$ 1)から形成したレジスト被膜について、放射線透過率を測定した。

測定結果を、表 1 に示す。

【0135】

【表 1】

This copolymer is done, acid rupture property additive (C1) with.

Next, resin (AIII-2) 50 parts by weight, acid rupture property additive (C1) 50 parts by weight and triphenyl sulfonium triflate (acid generator (B1)) 5 parts by weight, 2-heptanone and melting 5 parts by weight, 80:20 (weight ratio) mixed solvent of ethyl 2-hydroxypropanoate, it manufactured the composition solution.

This solution is done, composition solution ( $\alpha$ ) with.

radiation transmittance and etching velocity were measured concerning resist coating which was formed from composition solution ( $\alpha$ ).

measurement result, is shown in Table 1.

【0133】

Comparative Example 1

etching velocity was measured concerning resin coating which was formed from the solution which melts acid rupture property additive (C1) which is acquired with Working Example 3 in the ethyl 2-hydroxypropanoate.

measurement result, is shown in Table 1.

【0134】

Comparative Example 2

Mw melting cresol novolak resin 100 parts by weight of 5,000 and 1 and 2-quinone diazide-5-sulfonic acid ester (acid generator (B2)) 25 parts by weight of 2, 3, 4 and 4'-tetrahydroxy benzophenone, in ethyl 2-hydroxypropanoate, composition solution was manufactured.

This solution is done, composition solution ( $\beta$ 1) with.

radiation transmittance was measured concerning resist coating which was formed from the composition solution ( $\beta$ 1).

measurement result, is shown in Table 1.

【0135】

【Table 1】

表 1

	樹 脂	酸発生剤 (B)	酸開裂性 添加剤	放射線透過率 (%)		エッチング 速度 (Å/分)
				248nm	193nm	
実施例 1	AII-1	—	—	98.8	81.2	195
実施例 2	AIII-2	—	—	98.8	74.2	220
実施例 3	AIII-2	B1	C1	98.9	78.2	188
比較例 1	—	—	C1	—	—	410
比較例 2	クレゾールノボ ラック樹脂	B2	—	25.2	0.02	—

【0136】

## 実施例 4

比較例 2 で得た組成物溶液 ( $\beta$  1) 10g を 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル 20g でさらに希釈して、組成物溶液 ( $\beta$  2) を調製したのち、シリコン基板上に塗布し、温度 300 deg C でベークを行って、膜厚 0.1  $\mu$ m の塗膜を形成した。

この塗膜上に、実施例 3 で得た組成物溶液 ( $\alpha$ ) を塗布し、ベークを行って、膜厚 0.6  $\mu$ m のレジスト被膜を形成したのち、このレジスト被膜上に、ポリアクリル酸の水溶液を塗布して、上層膜を形成した。

次いで、得られた 3 層塗膜に、KrF エキシマレーザーステッパ (株) ニコン製 NSR-2005 EX8A, 開口数 0.50) を用いて露光したのち、露光後ベークを行った。

その後、2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像し、純水で洗浄し、乾燥したところ、線幅 0.3  $\mu$ m のポジ型ライン・アンド・スペースパターンが、良好な矩形状で得られた。

【0137】

## 実施例 5~11

合成例 2~7 で得た樹脂 (AIII-4)、(AII-2)、(AII-4)、(AIII-5)、(AIII-6) または (A11-b) を用い、下記する酸発生剤 (B)、ルイス塩基添加剤および溶剤と混合して、均一溶液としたのち、孔径 0.2  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過して、表 2 に示す組成物溶液 (但し、部は重量基準である。) を調製した。

得られた各組成物溶液について、現像条件を 2.38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシ

【0136】

## Working Example 4

composition solution which is acquired with Comparative Example 2 (be 1) furthermore diluting 10 g with ethyl 2-hydroxypropanoate 20g, after manufacturing composition solution (be 2), coating fabric it did on silicon substrate, bake was done with temperature 300 deg C, the coating of film thickness 0.1  $\mu$ m was formed.

On this coating, coating fabric doing composition solution (al) which is acquired with Working Example 3, doing bake, after forming resist coating of the film thickness 0.6  $\mu$ m, on this resist coating, coating fabric doing aqueous solution of polyacrylic acid, it formed top layer membrane.

After exposing to 3 layers coating which next, are acquired, making use of the KrF excimer laser stepper (Nikon Corporation (DN 69-055-0868) make NSR-2005 EX8A, numerical aperture 0.50), postexposure bake was done.

After that, you developed making use of 2.38 weight% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution, washed with the pure water, when it dries, positive type line-and-space pattern of linewidth 0.3  $\mu$ m, acquired with satisfactory rectangle.

【0137】

## Working Example 5~11

acid generator which description below is done (B), mixing with Lewis base additive and solvent resin which is acquired with synthesis example 2~7 (AIII-4), (AII-2), (AII-4), (AIII-5), (AIII-6) or making use of (A11-b), after making homogeneous solution, filtering with membrane filter of hole diameter 0.2  $\mu$ m, it manufactured composition solution (However, section is weight basis.) which it shows in Table 2.

Concerning each composition solution which it acquires, development condition with 2.38 weight% tetramethyl



ド水溶液で 1 分間現像(現像条件(i))または 0.238 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 1 分間現像(現像条件(ii))として、ポジ型レジストパターンを形成したのち、各種評価を行った。

評価結果を、表 3 に示す。

酸発生剤(B)

B3:シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート

B4:4-ヒドロキシナフチルジメチルスルホニウムトリフレート

B5:トリフルオロメタンスルホニルビスシクロ[ 2.2.1 ]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド

ルイス塩基添加剤

D1:トリ n-ブチルアミン

D2:2-ヒドロキシピリジン

溶剤

E1:2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

E2:酢酸 n-ブチル

E3:2-ヘプタノン

【0138】

【表 2】

ammonium hydroxide aqueous solution 1 minute development (development condition (i )) or after forming positive resist pattern 1 minute development (development condition (ii ))as, you appraised variously with 0.238 weight% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution.

evaluation result, is shown in Table 3.

acid generator (B )

B3: cyclohexyl methyl (2 -oxo cyclohexyl ) sulfonium triflate

B4: 4- hydroxy naphthyl dimethyl sulfonium triflate

B5: trifluoromethane sulfonyl bicyclo [ 2.2 . 1 ] hepto-5-en-2, 3- dicarboxyimide

Louis base additive

D1: tri n- butylamine

D2: 2- hydroxypyridine

solvent

E1: ethyl 2-hydroxypropanoate

E2: n-butyl acetate

E3: 2- heptanone

【0138】

[Table 2]

表 2

	樹脂 (A) (部)	酸発生剤 (B) (部)	ルイス塩基 添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 5	AIII-4 (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.03)	E 1 / E 3 (173/406)
実施例 6	AII-2 (100)	B 3 (2.5)	D 2 (0.03)	E 3 (580)
実施例 7	AII-4 (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.03)	E 3 (580)
実施例 8	AII-4 (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.03)	E 2 / E 3 (173/406)
実施例 9	AIII-5 (100)	B 5 (2.5)	D 2 (0.03)	E 1 / E 3 (173/406)
実施例 10	AIII-6 (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 1 / E 3 (173/406)
実施例 11	AII-b (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 1 (420)

【0139】

【表 3】

【0139】

[Table 3]

表 3

	現像条件	放射線透過率 (193nm, %)	基板接着性	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)	現像性
実施例 5	(ii)	63	良好	17	0.22	良好
実施例 6	(i)	68	良好	18	0.22	良好
実施例 7	(i)	71	良好	22	0.22	良好
実施例 8	(ii)	62	良好	15	0.24	良好
実施例 9	(i)	61	良好	8	0.22	良好
実施例 10	(i)	65	良好	23	0.20	良好
実施例 11	(ii)	65	良好	35	0.25	良好

【0140】

実施例 12~17

合成例 8~11 で得た樹脂(AIII-7)、(A-11)、(A-13)、(AIII-8)、(AIII-9)、(AIII-10)を用い、前記した酸発生剤(B4)、ルイス塩基添加剤(D1)および溶剤(E3)と混合して、均一溶液としたのち、孔径 0.2  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過して、表 4 に示す組成物溶液(但し、部は重量基準である。)を調製した。

得られた各組成物溶液について、(株)ニコン製 ArF エキシマレーザー露光装置(レンズ開口数 0.55)を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、ポジ型レジストパターンを形成したのち、各種評価を行った。

評価結果を、表 5 に示す。

また、実施例 12 で得られたレジストパターンをホットプレート上で 90 deg C に加熱して、パターンの変形の程度を観察したところ、変形は全くなく、耐熱性も優れていた。

【0141】

【表 4】

[0140]

Working Example 12~17

Before acid generator which was inscribed (B4 ), Louis base additive (D1 ) and solvent (E3 )with mixing resin which is acquired with synthesis example 8~11 (AIII-7 ), (A-11 ), (A-13 ), (AIII-8 ),(AIII-9 ), making use of (AIII-10 ), after making homogeneous solution, filtering with the membrane filter of hole diameter 0.2  $\mu$ m, it manufactured composition solution (However, section is weight basis. ) which it shows in Table 4.

Nikon Corporation (DN 69-055-0868 ) make other than using ArF excimer laser exposure device (lens numerical aperture 0.55 ), after forming positive resist pattern to similar to Working Example 4, you appraised variously concerning each composition solution which it acquires.

evaluation result, is shown in Table 5.

In addition, heating resist pattern which is acquired with Working Example 12 to 90 deg C on hot plate, when you observe extent of deformation of the pattern, there was not deformation completely, also heat resistance was superior.

[0141]

[Table 4]

表 4

	樹脂 (A) (部)	酸発生剤 (B) (部)	ルイス塩基 添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例12	AIII-7 (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 3 (500)
実施例13	AIII-7 (70) A-11 (30)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 3 (500)
実施例14	AIII-8 (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 3 (500)
実施例15	AIII-8 (50) A-13 (50)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 3 (500)
実施例16	AIII-9 (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 3 (500)
実施例17	AIII-9 (50) AIII-10 (50)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 3 (500)
実施例18	AII-6a (100)	B 4 (2.5)	D 1 (0.01)	E 3 (500)

[0142]

[0142]

【表 5】

[Table 5]

表 5

	現像条件	放射線透過率 (193nm, %)	基板接着性	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	現像性
実施例12	(i)	64	良好	26	0.22	良好
実施例13	(i)	65	良好	32	0.20	良好
実施例14	(i)	66	良好	20	0.22	良好
実施例15	(i)	64	良好	25	0.18	良好
実施例16	(i)	65	良好	29	0.18	良好
実施例17	(i)	63	良好	33	0.18	良好
実施例18	(i)	73	良好	17	0.18	良好

[0143]

[0143]

ここで、本発明の好ましい実施の形態様をまとめて示すと、以下のとおりである。

Here, collecting embodiment embodiment where this invention is desirable, when it shows, as follows is.

[1]主鎖に一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式骨格を有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

resin which possesses alicyclic skeleton which in [1] main chain is displayed with General Formula (1) or General Formula (2) (A) and radiation-sensitive resin composition, which contains acid generator (B)

[2]一般式(3)で表される繰返し単位を含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

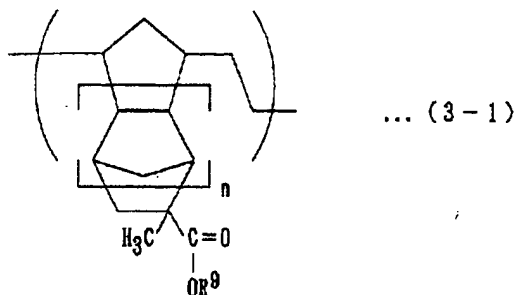
resin which contains repeat unit which is displayed with [2] general formula (3) (A) and radiation-sensitive resin composition, which contains acid generator (B)

[3]下記一般式(3-1)で表される繰返し単位を含有する樹脂(A) および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

resin which contains repeat unit which is displayed with [3]below-mentioned General Formula (3 - 1) (A) and radiation-sensitive resin composition, which contains acid generator (B)

【0144】

【化 48】



【0145】

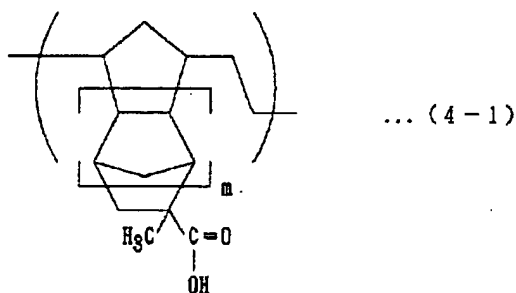
〔一般式(3-1)において、 $n$  は 0 または 1 であり、 $R^9$  は炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、カルボトキシメチル基、カルボトキシエチル基、カルボトキシプロピル基またはトリアルキルシリル基(但し、アルキル基の炭素数は 1~4 である。)を示す。〕

〔4〕一般式(3)で表される繰返し単位と一般式(4)で表される繰返し単位とを含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

〔5〕前記一般式(3-1)で表される繰返し単位と下記一般式(4-1)で表される繰返し単位とを含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

【0146】

【化 49】



【0147】

〔一般式(4-1)において、 $m$  は 0 または 1 である。〕

〔6〕一般式(5)で表される繰返し単位と一般式(6)で表される繰返し単位とを含有する樹脂(A)および

【0144】

[Chemical Formula 48]

【0145】

{In General Formula (3 - 1), as for  $n$  with 0 or 1, as for  $R^9$  the halogenated hydrocarbon group, tetrahydrofuranlyl group, tetrahydropyranyl group, carbo butoxy methyl group, carbo butoxy ethyl group, carbo butoxy propyl group or trialkyl silyl group (However, carbon number of alkyl group is 1 - 4.) of univalent of hydrocarbon group, carbon number 1~10 of univalent of the carbon number 1~10 is shown. }

resin which contains repeat unit which is displayed with [4] general formula (3) and repeat unit which is displayed with general formula (4) (A) and the radiation-sensitive resin composition. which contains acid generator (B)

resin which contains repeat unit which is displayed with [5]aforementioned General Formula (3 - 1) and repeat unit which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (4 - 1) (A) and radiation-sensitive resin composition. which contains acid generator (B)

【0146】

[Chemical Formula 49]

【0147】

{In General Formula (4 - 1),  $m$  is 0 or 1. }

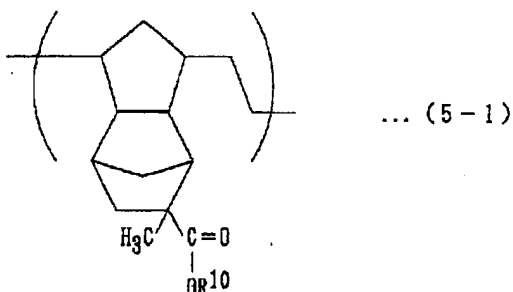
resin which contains repeat unit which is displayed with [6] general formula (5) and repeat unit which is displayed with

び酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

[7]下記一般式(5-1)で表される繰返し単位と下記一般式(6-1)で表される繰返し単位とを含有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有する感放射線性樹脂組成物。

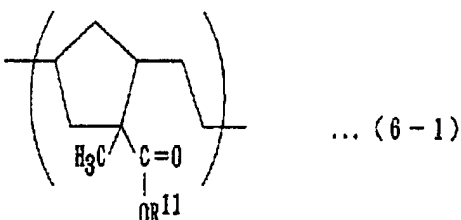
[0148]

[化 50]



[0149]

[化 51]



[0150]

[一般式(5-1)および一般式(6-1)において、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  はそれぞれ独立に炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1~10 の 1 価のハロゲン化炭化水素基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、カルボトキシメチル基、カルボトキシエチル基、カルボトキシプロピル基またはトリアルキルシリル基(但し、アルキル基の炭素数は 1~4 である。)を示す。]

[8]主鎖に前記一般式(1)で表され脂環式骨格を有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有し、かつ該樹脂を製造する際に使用される触媒が、デミングの周期律表 IV 族、V 族、VI 族、VII 族および VIII 族の金属の群から選ばれる少なくとも 1 種を含むものであり、該樹脂中の残留金属の含有量が 300ppb 以下である感放射線性樹脂組成物。

general formula (6) (A) and the radiation-sensitive resin composition. which contains acid generator (B)

resin which contains repeat unit which is displayed with [7]below-mentioned General Formula (5 - 1) and repeat unit which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (6 - 1) (A) and radiation-sensitive resin composition. which contains acid generator (B)

[0148]

[Chemical Formula 50]

[0149]

[Chemical Formula 51]

[0150]

{General Formula (5 - 1) and in General Formula (6 - 1),  $R^{10}$  and  $R^{11}$  show the halogenated hydrocarbon group, tetrahydrofuranyl group, tetrahydropyranyl group, carbo butoxy methyl group, carbo butoxy ethyl group, carbo butoxy propyl group or trialkyl silyl group (However, carbon number of alkyl group is 1 - 4. ) of univalent of hydrocarbon group, carbon number 1~10 of univalent of the carbon number 1~10 in respective independence. }

When in [8] main chain it is displayed with aforementioned General Formula (1)and resin which possesses alicyclic skeleton (A) and it contains acid generator (B), at same time producing said resin catalyst which is used,being something which includes at least 1 kind which is chosen from theDeming Periodic Table Group IV、Group V、Group VI、Group VII and group of metal of Group VIII, radiation-sensitive resin composition. where content of residual metal in said resin is 300 ppb or less

[9]主鎖に前記一般式(1)で表され脂環式骨格を有する樹脂(A)および酸発生剤(B)を含有し、かつ該樹脂を製造する際に使用される触媒が、ふっ素、塩素および臭素の群から選ばれる少なくとも1種のハロゲンを含むものであり、該樹脂中の残留ハロゲンの含有量が3ppm以下である感放射線性樹脂組成物。

【0151】

【発明の効果】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型レジストとして、特に放射線に対する透明性およびドライエッチング耐性が優れ、しかも基板接着性、感度、解像度、現像性等にも優れたレジストパターンを形成することができるものであり、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

When in [9] main chain it is displayed with aforementioned General Formula (1) and resin which possesses alicyclic skeleton (A) and it contains acid generator (B), at same time producing said resin catalyst which is used, being something which includes halogen of at least 1 kind which is chosen from group of fluorine, chlorine and bromine, radiation-sensitive resin composition. where content of remains halogen in said resin is 3 ppm or less

[0151]

[Effects of the Invention]

radiation-sensitive resin composition of this invention, transparency and dry etching resistance for especially radiation as chemically amplifying resist, are superior, furthermore it is something which can form resist pattern which is superior even in substrate adhesiveness, sensitivity, resolution, developing behavior etc, you can use for quite ideal in manufacturing of semiconductor devices which is expected that in future furthermore narrowing advances.